MIKROCHEMIE

INTERNATIONALES ARCHIV FÜR DEREN GESAMTGEBIET

FESTSCHRIFT

zum 70. Geburtstag

von

HOFRAT PROF. DR. FRIEDRICH EMICH

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1930

REICHERT

MIKRO-HEIZTISCH

Der neue elektrische Heiztisch nach Klein zur Mikroschmelzpunkt-Analyse mit Temperaturmeßbereich von 50° bis 350° C kann an jedem Mikroskop verwendet werden.

Mehr darüber sagt Liste Mi 232.

SPEZIAL-MIKROSKOPE

für Mikrochemie mit Einrichtung zur Untersuchung im polarisierten Licht und mit Sonderobjektiven, deren Frontlinsen durch auswechselbare Glasplättchen vor Säuredämpfen geschützt sind.

OPTISCHE WERKE

C. REICHERT

WIEN, VIII.

MIKROCHEMIE

INTERNATIONALES ARCHIV FÜR DEREN GESAMTGEBIET

FESTSCHRIFT

zum 70. Geburtstag

von

HOFRAT PROF. DR. FRIEDRICH EMICH

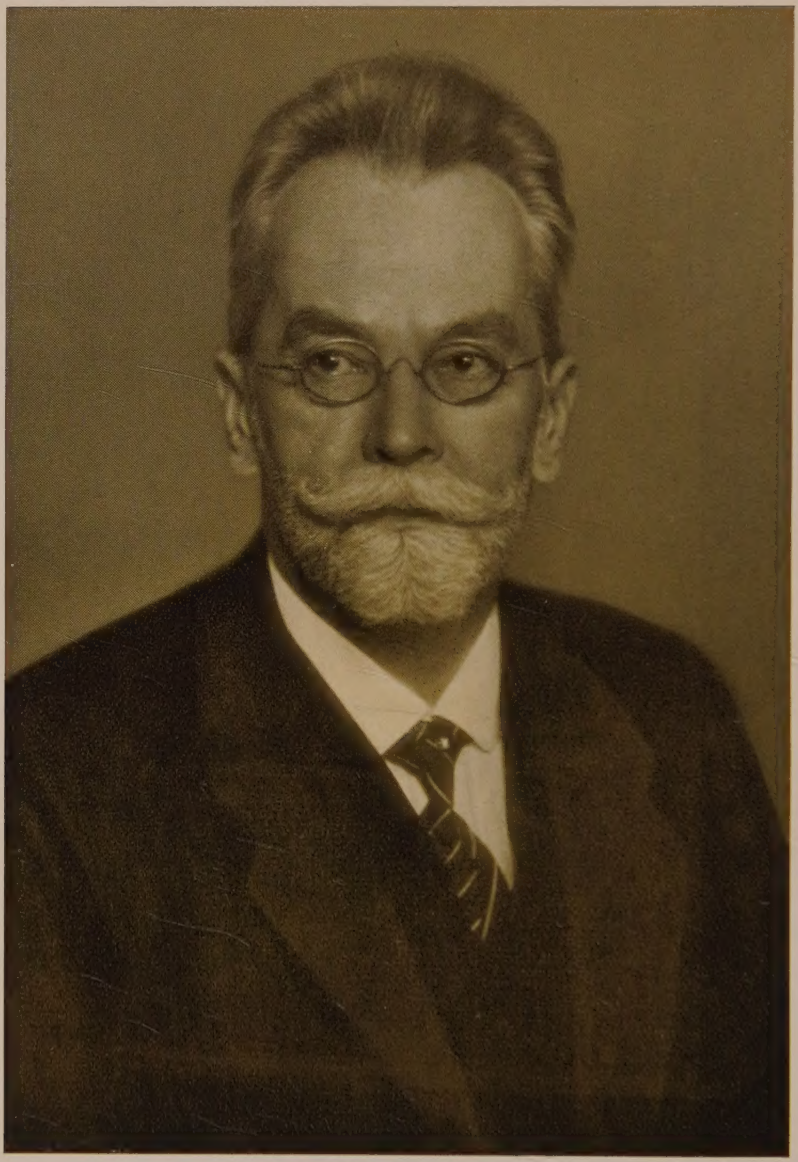
Mit 1 Bildnis, 69 Abbildungen im Text,
61 Abbildungen auf Tafeln I—XII und mit zahlreichen Tabellen

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1930

Alle Rechte, einschließlich des Rechtes der Übersetzung in die russische Sprache, vorbehalten.

Nachdruck sowie Übersetzung in fremde Sprachen nur mit Bewilligung des Verlegers gestattet.

Printed in Austria.



J. Smit.

FRIEDRICH EMICH

ZUM 5. SEPTEMBER 1930.

Freudigen Widerhall fand in den Reihen der Mikrochemiker und darüber hinaus auch bei allen anderen Fachgenossen die Absicht der unterzeichneten Redaktion und des Verlages der Zeitschrift Mikrochemie, Ihnen zu Ihrem siebzigsten Geburtstag einen Sonderband der genannten Zeitschrift zu widmen, um Ihnen diesen heute überreichen zu können.

Es ist wohl nicht unsere Absicht, hier alle Ihre Verdienste um die Mikrochemie aufzuzählen; wir können uns aber nicht enthalten, der wichtigsten unter ihnen hier zu gedenken. Frühzeitig gelang es Ihnen, dank Ihrer vorzüglichen Beobachtungsgabe, Spuren von Eisen im Zinn an den Erscheinungen bei der Oxydation zu erkennen, und Sie haben dadurch das erste Beispiel für eine Arbeitsrichtung geschaffen, die heute ganz allgemein unter dem Namen S p u r e n s u c h e bekannt ist und geübt wird. Die Verfeinerung der allgemein üblichen Untersuchungsmethoden ist Ihnen von da ab stets am Herzen gelegen und es gelang Ihnen bald

die Prüfung der Reaktion einer Lösung an minimalen Mengen Untersuchungsmaterial mit Hilfe der Lackmusseide und der Nachweis des Schwefelions in geringsten Substanzmengen.

Wir verdanken Ihnen eine so weitgehende Verfeinerung der Technik der anorganischen Analyse, daß man sogar mit Bruchteilen von Milligrammen Trennungen und ganze Analysengänge in mustergültiger Weise durchzuführen in der Lage ist und Verfahren, die es ermöglichen, den Nachweis der verschiedensten Elemente auch dort, wo sie in den geringsten Spuren vorliegen, mit Sicherheit zu führen. Aber nicht nur auf rein chemischem Gebiete haben Sie die Mikrochemie bereichert, sondern auch durch Heranziehen physikalischer Hilfsmittel uns Wege gezeigt und eröffnet, die allseitige Bewunderung hervorriefen. Wir erinnern hier an die kolorioskopischen Kapillaren, die Bestimmung des Drehungsvermögens in kleinsten Mengen von Flüssigkeiten, sowie des Siedepunktes und an die in neuester Zeit ausgearbeitete Schlierenmethode. Besonders sollen noch die anorganisch-präparativen Methoden erwähnt werden, die mit wenigen Milligrammen Substanz deren Überführung in charakteristische Derivate zum Zwecke ihrer Identifizierung gestatten.

Ihre ersten systematisch durchgeführten erfolgreichen quantitativen Bestimmungen bei den für die damalige Zeit unerhört kleinen Einwaagen bilden einen Markstein in der Entwicklung der Mikrochemie und kennzeichnen Sie als siegreichen Bahnbrecher in völliges Neuland.

Als genauer Kenner der einschlägigen Literatur haben Sie sich frühzeitig der großen Mühe unterzogen, sorgfältig bearbeitete Fortschrittsberichte über Mikrochemie zu veröffentlichen und haben die Welt mit zwei mustergültigen Büchern beschenkt, dem Lehrbuch der Mikrochemie einerseits und dem Mikrochemischen Praktikum anderseits, die zu den unentbehrlichen Behelfen eines jeden Mikrochemikers dauernd zählen werden. Sie haben durch diese beiden Werke Ihre reiche Erfahrung und wertvolle Anregungen der Allgemeinheit zugänglich gemacht und in bedeutsamer Weise dazu beigetragen, daß die Mikrochemie heute zum unentbehrlichen Rüstzeug der chemischen Forschung gehört.

Jeder, der Einblick in Ihre Tätigkeit als Lehrer und Forscher gewonnen hat, weiß und zahlreiche Arbeiten Ihrer Schüler bezeugen, daß Ihr unmittelbarer Einfluß weit über die Arbeiten hinausreicht, die Ihren Namen tragen.

Mit großer Befriedigung können Sie daher, hochverehrter Herr Jubilar, auf die Verdienste und Erfolge Ihres arbeitsreichen Lebens zurückblicken, und an uns ist es, Ihnen am heutigen Tage dafür zu danken, daß Sie die Wissenschaft mit so wertvollen Erkenntnissen und Verfahren bereichert haben. Möge die dankbare Verehrung der Fachgenossen Sie auf Ihrem weiteren Lebensweg mit dem beglückenden Bewußtsein erfüllen, der Wissenschaft in selbstloser Weise gedient zu haben und Ihnen ein Ansporn sein, der Mikrochemie noch wertvolle Geschenke zu geben.

W. BÖTTGER, H. EPPINGER, F. FEIGL, H. LIEB,
F. PREGL, R. STREBINGER, R. WASICKY,

EMIL HAIM.

INHALT:

Seite

FRIEDRICH EMICH zum 5. September 1930 VII

BENEDETTI-PICHLER, A. and SCHNEIDER, FRANK, Gravimetric Microanalysis of Beryllium Silicate Rocks. Mit 5 Abbildungen im Text . . 1

BERG, RICHARD, Beiträge zur Auswertung chemischer Reaktionen für mikroanalytische Zwecke 18

BÖTTGER, WILHELM, Empfindlichkeitsstudien an chemischen Reaktionen. Mit 1 Abbildung im Text 29

DONAU, JULIUS, Über eine neue Mikrowaage mit proportionalen Ausschlägen und Dämpfung der Schwingungen. Mit 1 Abbildung im Text . . . 39

EDER, R. und HAAS, W., Über Vakuummikrosublimation synthetischer Arzneistoffe. Mit 24 Abbildungen auf Tafeln I bis IV 43

HAAS, WILLY, Kristalloptische Untersuchungen von Mikrosublimaten synthetischer Arzneistoffe. Mit 28 Abbildungen im Text 83

EHRENBERG, RUDOLF, Zur radiometrischen Mikroanalyse, Sulfidbestimmung und Oxydimetrie 120

FEIGL, F., Beiträge zur Spurensuche 125

GRAVESTEIN, H., Bemerkungen über den Nachweis von Rubidium und Caesium mit gesättigter Kaliumplatinchloridlösung sowie über eine spezifische Caesiumreaktion 135

HAHN, F. L., Reagenskapillaren, ein neuer Behelf für die Mikroanalyse, und ihre Anwendung zum Nachweis von Nitrat und Nitrit 143

HERNLER, FRANZ, Beiträge zur C-H-Bestimmung nach Pregl 148

HETTERICH, HEINZ, Über die Anwendung mikrochemischer Methoden bei der Pigmentuntersuchung von Gemälden. Mit 1 Abbildung im Text und 3 Abbildungen auf Tafeln V und VI 152

HEVESY, G. v., Mikroanalyse auf röntgenspektroskopischem Wege 163

ITALLIE, L. van und STEENHAUER, A. J., Mikrochemische Erkennung einiger Barbitursäureverbindungen. Mit 14 Abbildungen auf Tafeln VII und VIII 166

KASSLER, J., Mitteilungen zur Mikro-Stahlanalyse 170

KISSER, JOSEF, Die Verwendung von Jod-Phenol zum histochemischen Nachweis kleinster Stärkemengen 175

KOLTHOFF, I. M., Some Color Reactions for Magnesium 180

LINDNER, J. und HERNLER, FR., Maßanalytische Bestimmung kleiner Mengen Kohlensäure. Mit 1 Abbildung im Text 191

Seite

Lucas, R. und Grassner, Fr., Über die Anwendung mikrochemischer Methoden bei der Bestimmung kleinster Mengen chemischer Stoffe („Spurensuche" nach Emich). Mit 9 Abbildungen im Text 197

Moser, Ludwig und Reif, Wilhelm, Die mikroanalytische Bestimmung des Thalliums und des Bleis 215

Niederl, Joseph B., Trautz, Otto R. and Saschek, William J., Application of the Dilution Method to Micro-Analysis. Mit 4 Abbildungen im Text 219

Paneth, F. und Urry, W. D., Helium-Untersuchungen, VII. Mitteilung. Über eine Methode zur Mikroanalyse von Helium-Neon-Mischungen. Mit 4 Abbildungen im Text 233

Philippi, E. und Hernler, F., Zur Kenntnis der mikro-elektrolytischen Kupferbestimmung in organischen Substanzen 241

Rây, Priyadaranjan and Sarkar, Pulin Bihari, Some New Applications of Urotropin, Ammonia and Hydrazine as Microchemical Reagents. Mit 18 Abbildungen auf Tafeln IX bis XI 243

Rosenthaler, L., Perjodate als charakteristische Kristallformen. Mit 8 Abbildungen im Text 254

Schulek, E., Jodometrisches Verfahren zur Bestimmung geringer Menge Silbers auch in Gegenwart von Chloriden, Bromiden und Cyaniden . . 260

Schwarz-Bergkampf, E. v., Eine neue Anwendung der Filterstäbchen . . 268

Soltys, Arnulf, Ein neuer Sublimationsapparat mit Glasfrittenmasse. Mit 2 Abbildungen im Text 275

Zepf, K. und Vetter, F., Eine einfache Schnellmethode zur Bestimmung der schwefligen Säure in der Luft. Mit 5 Abbildungen im Text und 2 Abbildungen auf Tafel XII 280

Gravimetric Microanalysis of Beryllium Silicate Rocks.

The Determination and Separation of P_2O_5, Al, Fe, Mg, Be.

By **A. Benedetti-Pichler** and **Frank Schneider.**

Department of Chemistry, Laboratory of Micro-chemistry, Washington Square College, New York University, New York, N. Y.

(Eingelangt am 2. Mai 1930.)

The practical importance of the ability to carry out determinations of small amounts of silicates was recognized by F. EMICH in the initial stages of quantitative micro-analysis. In this connection his co-worker J. DONAU[1]) carried out investigations of the micro-determination of SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO and MgO, using the micro balance of W. NERNST. He obtained satisfactory results but the work was discontinued.

In 1922 the work was again resumed[2]) this time using EMICH's beaker method and the micro balance of W. H. F. KUHLMANN. The simple technique of this method led to the belief that more complicated separations could be carried out. However, the work was again delayed due to difficulties encountered in the determination of aluminium.

The presentation of the problem of analysis of a beryllium phosphate silicate mineral by EMICH furnished the incentive for the present investigation. The authors believe that by employing the beaker method and by adapting the recently published macro methods for the determination[3]) and separation of aluminium

[1]) J. DONAU, Monatsh. f. Chem., **32**, 1115 (1911).

[2]) A. BENEDETTI-PICHLER, Ztschr. f. analyt. Chem., **64**, 420 (1924).

[3]) R. BERG, Ztschr. f. analyt. Chem., **71**, 369 (1927); F. L. HAHN and K. VIEWEG, ibid. p. 122.

and beryllium, they have been able to make considerable progress toward solving the very difficult problem of analyzing silicate rocks by micro methods.

The methods for the determination of the individual elements or ions were first investigated to determine their accuracy and adaptibility to a system of separation. A tentative scheme of separation was set up as a guide. When a determination or separation proved to be impractical, it was discarded and another substituted and the scheme rearranged to permit the use of the substitute method.

The reagents used were of the purest quality obtainable and were tested qualitatively for the presence of the other ions before being used in the separation. A macro control analysis by approved methods was made of all compounds used as standards. A glass filter stick with an asbestos filtering mat was used in all filtering operations except where another type is specifically mentioned.

Determination of Phosphate.

The method used in the determination of phosphate was essentially that described by Dr. Hans Lieb in F. Pregl's book, "Die Quantitative Organische Mikroanalyse".

Certain changes were made which simplified the procedure and shortened the time of analysis. A micro beaker and filterstick were used in place of the Pregl filtering tube. The amounts of the reagents were reduced as was the volume of the solution. The most important change was in the method of drying the precipitate. Instead of using a vacuum dessicator as described by Lieb, the authors dried the precipitate in the drying tube devised by one of the authors[4]) after washing with alcohol and ether. The micro beaker and filter stick were wiped with wet flannel and then with chamois before placing in the drying tube, so that after being dried, they could be removed and weighed immediately according to Lieb.

The factor obtained by this method is slightly higher than that obtained by Lieb but is no less constant. All of the reagents

[4]) A. Benedetti-Pichler, Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 6 (1929).

used were prepared according to directions given by LIEB and v. LORENZ[5]). The complete procedure as well as the factors obtained by this method follow.

Procedure.

Two to five milligrams of the sample are dissolved in 1,5 cc of water in a beaker which has been previously weighed with its filter stick. 0,2 cc of the nitric acid containing sulphuric acid are added. The solution is heated to 70 degrees by placing on a water bath in which the water is just simmering. A thermometer must be placed beside the beaker so as to control the temperature accurately. It is very important that this temperature is not exceeded for a higher temperature will permit evaporation to take place and a precipitate of insoluble molybdenum oxide is formed which will spoil the determination. When the solution has reached 70 degrees it is removed, shaken and 1,5 cc of the molybdate reagent added. The latter is added drop by drop from a pipette which is held vertically over the beaker so as to have the reagent drop directly into the solution and not touch the sides of the beaker. This is to prevent the evaporation mentioned above. After standing on the water bath for 3 minutes it is again shaken and then allowed to stand for half an hour at 70 degrees. The solution is then filtered by means of the filter stick, washed twice with 2 cc of a 2% solution of ammonium nitrate, then once with 1 cc of absolute alcohol, and finally twice with 1 cc of ether. The outside of the micro beaker and the end of the filter stick are wiped with wet flannel and chamois and placed in the drying tube. The inlet[6]) of the tube is connected with a gas-washing bottle containing concentrated sulphuric acid. After 30 minutes of drying at room temperature the beaker is removed from the tube by pushing it out with the connecting tube into a clean crucible held at the end of the drying tube. The filter stick is then disconnected from the connecting tube and the crucible carried to the balance. The beaker and filter stick are placed on the pan by means of a forceps and weighed immediately.

---

[5]) F. PREGL, Die quant. organ. Mikroanalyse (Berlin), 167 (1930).

[6]) „L" in Fig. on p. 8, Mikrochemie, PREGL-FESTSCHRIFT (1929).

Results

KH_2PO_4 taken	Ammonium Phosphomolybdate obtained		Per Cent P_2O_5 in precipitate
4,895 mg	76,13 mg		3,352%
4,928 mg	76,62 mg		3,355%
5,109 mg	78,81 mg		3,382%
3,124 mg	49,43 mg		3,379%
		Average	3,367%

Determination of Aluminium.

The determination of aluminium was carried out by the method described by one of the authors[7]), using 8-oxy-quinoline as the precipitating agent. Excellent results were obtained.

Results

$AlK(SO_4)_2 . 12H_2O$ taken	Oxy-quinoline compound obtained		$\%Al_2O_3$ in alum
3,623 mg	3,498 mg		10,72%
3,720 mg	3,608 mg		10,77%
4,168 mg	4,055 mg		10,79%
		Theory	10,77%

Determination of Iron.

Iron gives a black amorphous precipitate with the 8-oxy-quinoline reagent under the same conditions as the aluminium. As the precipitate is very fine, it is very difficult to prevent some from passing through the filter. NIESSNER[8]) claims to have obtained a more coarsely crystalline precipitate by precipitating in the presence of tartaric acid, but it was found that the presence of tartaric acid caused an incomplete precipitation of the aluminium compound. For this reason NIESSNER's method was not used. It was also found that when aluminium and iron are present together in a solution, both are precipitated giving a coarser precipitate than the iron alone. The more aluminium present, the more coarsely crystalline the precipitate becomes. However, it is only when

[7]) A. BENEDETTI-PICHLER, PREGL-FESTSCHRIFT, 9 (1929).
[8]) M. NIESSNER, Ztschr. f. analyt. Chem., **76**, 135 (1929).

the proportion of aluminium to iron is ten to one that a satisfactory precipitate is obtained which can be filtered and washed without loss of material.

If the iron is within the prescribed limits, the sum of the aluminium and iron oxyquinoline compounds is obtained. The iron can be determined volumetrically on a separate sample.

The method used for the determination of the aluminium and iron together as 8-oxy-quinoline compounds is the same as that used for the determination of aluminium alone. Some of the results obtained in mixtures follow.

Results

$AlK(SO_4)_2 . 12H_2O$ taken	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ taken	Oxy-quinoline compound obtained	Oxy-quinoline compound calculated
5,014 mg	0,256 mg	5,186 mg	5,178 mg
4,965 mg	0,154 mg	5,035 mg	5,002 mg
5,270 mg	0,247 mg	5,413 mg	5,413 mg

Determination of Beryllium.

Beryllium has always been a difficult metal to determine. The macro methods leave much to be desired and up to the present no gravimetric micro method had been developed. FISCHER[9]) has described a colorimetric-titrimetric method using chinalizarin but does not obtain very good results. When the beryllium is determined alone in a solution the average absolute error is about 2%. When determined in the presence of aluminium, the error is almost 4%.

Beryllium is precipitated macro-chemically as the hydroxide or ammonium phosphate or determined as anhydrous sulphate or volumetrically. Of these the precipitation as the hydroxide is the one most often used. The hydroxide is obtained by precipitation with ammonium hydroxide, potassium iodide and potassium iodate, methyl or ethyl amine, or ammonium nitrite and methyl alcohol. The hydroxide is then ignited to the oxide and weighed. All of these methods leave something to be desired besides having the usual disadvantages accompanying any determination which

[9]) H. FISCHER, Ztschr. f. analyt. Chem., 73, 54 (1928).

requires ignition, e. g. the change in weight of the vessels used and, especially in the case of BeO, the hygroscopic character of the precipitate.

CUPR[10]) describes a method for the precipitation of beryllium as ammonium beryllium phosphate and claims to have obtained a crystalline precipitate by a rather elaborate procedure. He ignites this crystalline precipitate to the pyrophosphate. L. MOSER and J. SINGER[11]) also describe a method for the precipitation of a crystalline precipitate of ammonium beryllium phosphate but owing to experimental difficulties it is impossible to adapt this method to micro analysis. One of the authors attempted to overcome these difficulties by precipitating in a sealed tube the ammonium beryllium phosphate, but, while a coarsely crystalline precipitate is obtained, the glass is attacked and an error is introduced.

CUPR also describes in the same paper a method for the determination of beryllium as the anhydrous beryllium sulphate and obtains good results.

After a careful study of these macro methods, it was decided that the one which presented the greatest opportunity for adaptation to micro methods was the last, i. e. the determination of the beryllium in the form of its anhydrous sulphate.

The $BeSO_4$ could be obtained in one of two ways. The beryllium solution could be purified by a careful separation and removal of all other ions present and evaporating the solution in a weighed beaker. The other way would be to precipitate the beryllium as hydroxide, filter, wash, and redissolve the precipitate in concentrated sulphuric acid and evaporate as before.

The method used in obtaining the anhydrous sulphate from the beryllium solution was similar to the one described by CUPR. The beryllium salt was dissolved in water and 0.5 cc aliquot portions were placed in a micro beaker. This beaker fits snugly into the metal container of the heating block designed by one of the authors[12]). (Fig. 1.) A gentle current of air was passed over the

[10]) CUPR, Ztschr. f. analyt. Chem., **76**, 188 (1929).

[11]) L. MOSER and J. SINGER, Monatschr. f. Chem., **48**, 673 (1927).

[12]) This block can be procured from K. SCHMITT, Mechaniker, Lessingstraße 25, Graz, Austria.

solution by means of a capillary tube (Fig. 2). The air serves two purposes; it aids the evaporation and keeps out the dust. A water pump must be used to supply the air. The authors had considerable trouble with a pump which ran in oil. The air sup-

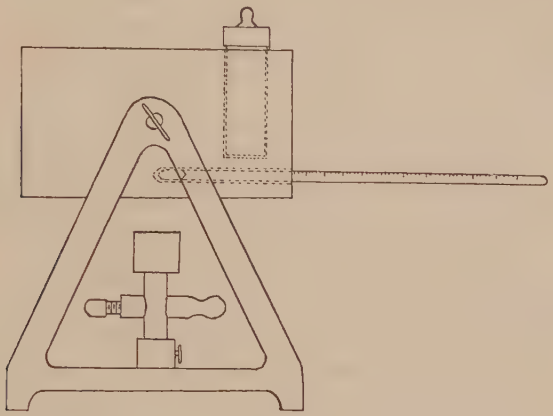


Fig. 1.

plied by this pump contained a slight amount of oil vapor and when this vapor came in contact with the hot beaker it charred and left a black residue which spoiled the analysis. Filters of cotton wool, concentrated sulphuric acid, etc. did not eliminate

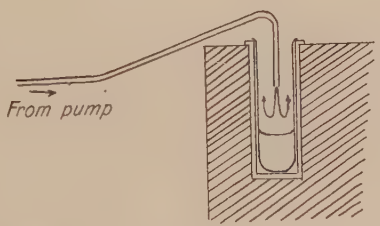


Fig. 2.

the oil entirely. The stream of air should not be strong enough to cause the solution to spatter. The heating block was kept at a temperature of 120 degrees until the solution was completely evaporated. Then the temperature was raised to 400 degrees where it was kept for fifteen minutes.

The results obtained with this method were too low. In seeking the reason for these low results, recourse was had to the literature, especially to the work of C. L. PARSONS[13]). This investigator states that $BeSO_4 . 4H_2O$ gradually loses water from 320 degrees up but from 350 degrees on loses SO_3 at the same time that it loses water. CUPR disputes this statement but the authors found that the residue from the evaporation was not completely soluble in water. This seemed to indicate that some decomposition of the anhydride had taken place. In order to prevent this decomposition, the solution was first evaporated to dryness which takes about half an hour. The beaker was then allowed to cool and then sufficient concentrated sulphuric acid was added to moisten the entire residue. The solution was then again evaporated at about 250 degrees to dryness and then heated at 320 degrees for fifteen minutes. The continual stream of air passing over the solution keeps the partial pressure of SO_3 low and so permits the evaporation of the acid below its boiling point. Some of the results obtained with this method follow.

Sample	Anhydrous Beryllium Sulphate obtained	BeO/cc
0,5 cc	1,500 mg	0,716 mg
0,5 cc	1,495 mg	0,715 mg
0,5 cc	1,493 mg	0,715 mg

These results checked with a macro analysis carried out according to L. MOSER and J. SINGER[14]) using ammonium nitrite and methyl alcohol as precipitants and weighing as BeO. Three consecutive determinations gave the following results: 0,714 mg/cc, 0,720 mg/cc, 0,716 mg/cc.

Determination of Magnesium.

Magnesium is usually determined by precipitation of the ammonium magnesium phosphate and ignition to the pyrophosphate. It is preferable, however, to use a method which does not

[13]) C. L. PARSONS, Journ. Amer. Chem. Soc., **26**, 1433 (1904).
[14]) L. MOSER and J. SINGER, Monatsh. f. Chem., **48**, 673 (1927).

involve ignition. STREBINGER and REIF[15]) have described a micro method using 8-oxy quinoline as the precipitant. The authors of the present paper have tried this method and find that if the conditions are carefully fulfilled, very good results can be obtained. This method was not used, however, for reasons given later.

In seeking a method which could be used in the scheme of separation, the authors decided to try to adapt L. W. WINKLER's method of precipitation[16]) to micro determinations.

WINKLER weighs magnesium in the form of $NH_4MgPO_4 . 6H_2O$. This compound has the advantage over the pyrophosphate in having a larger molecular weight, the proportion of magnesium to the compound being about one to ten. WINKLER's method of precipitation gives a very coarsely crystalline precipitate of the correct composition.

The determination was carried out by the authors as follows.

A sample containing about 0,5 mg of magnesium was dissolved in 0,8 cc of water in a beaker which had been previously weighed with its filter stick. 0,2 cc of 15% ammonium chloride solution was then added. The solution was heated on a boiling water bath. It was then removed and 0,1 cc of 10% ammonia solution and 0,2 cc of 10% secondary sodium phosphate solution added. A cloudy precipitate forms almost immediately and on standing for fifteen minutes or half an hour this precipitate becomes coarsely crystalline. It is filtered, washed twice with 2 cc of 10% ammonia solution and twice with 1 cc of methyl alcohol. The alcohol is allowed to pass through the filter slowly so as to wash the precipitate thoroughly. The beaker and filter stick are then dried in the drying tube at room temperature. The inlet of the tube is connected to a tower containing crystalline calcium chloride (Fig. 3). After fifteen minutes the beaker and filterstick are removed, wiped with moist flannel and chamois and allowed to stand for about ten minutes before weighing. Some of the results obtained with this method follow.

---

[15]) R. STREBINGER and W. REIF, Mikrochemie, PREGL-FESTSCHRIFT, 319 (1929).

[16]) L. W. WINKLER, Ztschr. f. angew. Chem., **31**, 211 (1918).

Results

$MgSO_4 . 7H_2O$ taken	$NH_4MgPO_4 . 6H_2O$ obtained	% Mg
3,852 mg	3,852 mg	9,90%
4,447 mg	4,449 mg	9,91%
3,296 mg	3,269 mg	9,82%
	Theory	9,86%

Separation of Beryllium and Aluminium.

One of the authors[17]) suggested that the 8-oxy-quinoline method for the micro determination of aluminium could be used for the

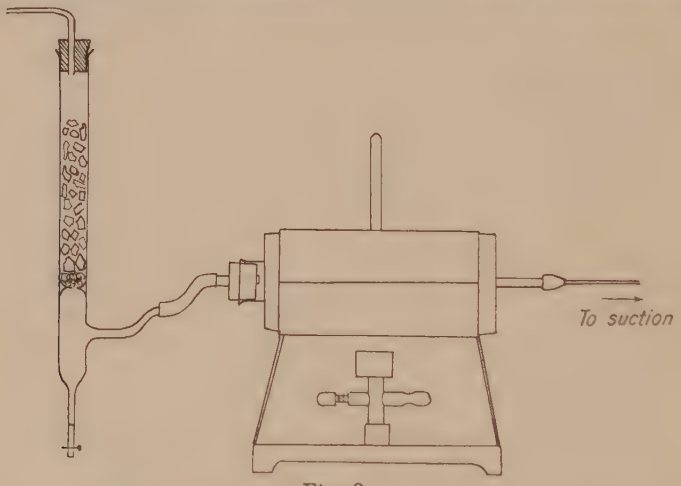


Fig. 3.

separation of beryllium and aluminium since no insoluble compound of beryllium is formed under the conditions of the aluminium determination[18]). This idea was investigated using amounts of beryllium ranging from one to twentyfive times as much beryllium as aluminium. The results obtained were excellent and proved that this separation is satisfactory. The method of precipitation is the same as that used for the determination of aluminium alone. The results of the analyses follow.

[17]) A. Benedetti-Pichler, Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 12 (1929).
[18]) I. M. Kolthoff and E. B. Sandell, J. A. C. S., **50**, 1900 (1928); M. Niessner, Ztschr. f. analyt. Chem., **76**, 135 (1929).

$AlK(SO_4)_2 . 12H_2O$ taken	$BeSO_4 . 4H_2O$ taken	Oxy-quinoline compound obtained	% Al_2O_3
4,168 mg	7,5 mg	4,055 mg	10,79%
2,439 mg	7,0 mg	2,367 mg	10,77%
3,603 mg	7,5 mg	3,317 mg	10,83%
2,143 mg	7,5 mg	2,068 mg	10,72%
1,927 mg	10,0 mg	1,878 mg	10,81%
3,189 mg	15,0 mg	3,103 mg	10,80%
1,622 mg	17,5 mg	1,572 mg	10,76%
2,412 mg	25,0 mg	2,345 mg	10,79%
2,690 mg	27,0 mg	2,602 mg	10,74%
2,022 mg	30,0 mg	1,965 mg	10,78%
1,869 mg	27,0 mg	1,823 mg	10,82%
2,402 mg	50,0 mg	2,335 mg	10,78%
1,933 mg	50,0 mg	1,879 mg	10,78%
1,962 mg	50,0 mg	1,900 mg	10,74%

Separation of Beryllium and Magnesium.

The authors first tried to apply the method of STREBINGER and REIF to the separation of magnesium and beryllium. It was thought that the addition of citric or tartaric acid would prevent the precipitation of beryllium on addition of the 8-oxy-quinoline and ammonium hydroxide. It was found that the beryllium did not precipitate in a solution which contained twice its equivalent weight of tartaric acid.

The precipitation was carried out exactly as described by STREBINGER and REIF only adding sufficient tartaric acid to prevent the precipitation of the beryllium.

Some of the results obtained by this method follow.

$MgSO_4 . 7H_2O$ taken	$BeSO_4 . 4H_2O$ taken	Oxy-quinoline compound obtained	% Mg
3,506 mg	0,35 mg	5,603 mg	11,15%
3,700 mg	0,35 mg	5,383 mg	10,16%
3,611 mg	0,35 mg	5,586 mg	10,79%
3,819 mg	0,35 mg	5,508 mg	10,06%
4,320 mg	0,35 mg	6,689 mg	10,78%

The high results obtained by this method are due to the fact that the precipitate of the 8-oxy-quinoline compound of magnesium was very fine when precipitated in this way and was very difficult to filter. The precipitate clogged the filter and prevented thorough washing. Drying the precipitate before washing or washing with ammonium nitrate solution did not improve the filtration.

The authors therefore turned to the separation of beryllium and magnesium by other means.

GLASSMAN[19]) describes a method for the precipitation of beryllium hydroxide with potassium iodide and potassium iodate which he claims will be unaffected by the presence of calcium or magnesium.

BLEYER and BOSHART[20]) precipitate beryllium with ammonium hydroxide in the presence of ammonium chloride and obtain good results. RUDISULE[21]) states that beryllium hydroxide is precipitated best by exactly neutralizing the solution with ammonia; any excess would introduce an error. A. KLING and A. LASSIEUR[22]) have found that it is possible to precipitate aluminium hydroxide completely without also precipitating magnesium even if no ammonia salts are present if the pH of the solution is exactly 7. It was thought that the beryllium would react in an analogous manner. It was found that the condition of exact neutrality could be most closely approached by blowing a stream of air containing ammonia over a hot solution of beryllium and magnesium[23]). The beryllium is precipitated quantitatively without precipitating any of the magnesium. The air contained only a small amount of ammonia and only a small part of this could dissolve in the hot solution, thus preventing an excess.

The complete procedure for the separation is as follows.

The beryllium and magnesium salts were dissolved in 1.5 cc of water in a micro beaker. Three drops of concentrated hydrochloric acid and a drop of methyl red solution added. The beaker was

[19]) GLASSMAN, Ber. Deutsch. Chem. Ges., **39**, 3368 (1906).
[20]) BLEYER and BOSHART, Ztschr. f. analyt. Chem., **51**, 748 (1912).
[21]) RUDISULE, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente.
[22]) A. KLING and A. LASSIEUR, Ztschr. f. analyt. Chem., **71**, 135 (1927).
[23]) A. BENEDETTI-PICHLER, Ztschr. f. analyt. Chem., **64**, 425 (1924).

then placed on the water bath and heated. A stream of ammonia-carrying air was then passed over the solution by means of a capillary tube (Fig. 4) the end of which was about 1,5 cm above the surface of the solution. A 10% ammonia solution is used as the source of ammonia. The stream of air was just strong enough to cause a depression in the surface of the liquid and was directed to one side of the beaker. This caused a stirring of the solution

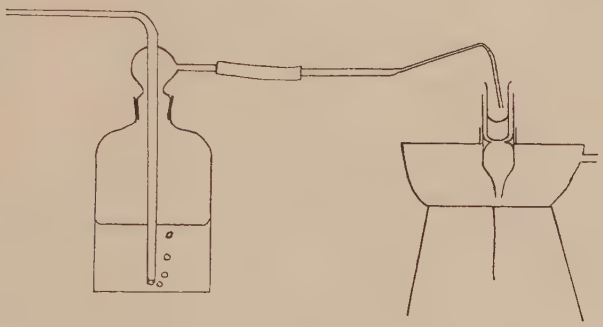


Fig. 4.

and aided in the rapid precipitation of the beryllium hydroxide. In a few minutes the beryllium was completely precipitated and the solution became yellow. The air stream was then removed and the solution heated for a few minutes longer. It was then removed from the water bath and filtered by means of a porcelain filter stick. The filtrate was caught in a previously weighed beaker. The precipitate was washed twice with hot water containing ammonia[24]). The filtrate contains only the magnesium which can be determined as ammonium magnesium phosphate as described above.

It is important to have the concentration of the magnesium not less than 0,5 mg per cc in the solution in which it is to be determined. If the solution is too dilute it can be quickly concentrated by heating on a water bath and blowing a gentle stream of air over the surface of the liquid.

[24]) C. L. Parsons and Barnes, Journ. Amer. Chem. Soc., **28**, 1589 (1906), recommend washing with water containing an electrolyte as they claim the beryllium hydroxide is otherwise converted to a colloidal form which would pass through the filter.

Some of the results obtained in mixtures of magnesium and beryllium follow.

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ taken	$BeSO_4 \cdot 4H_2O$ taken	$NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ obtained	% Mg
3,630 mg	7,0 mg	3,608 mg	9,85%
4,123 mg	7,0 mg	4,069 mg	9,78%
4,072 mg	7,0 mg	4,065 mg	9,88%
3,924 mg	70,0 mg	3,882 mg	9,80%
2,615 mg	55,0 mg	2,588 mg	9,81%
		Theory . .	9,86%

Elimination of Molybdenum.

The molybdenum remaining after the phosphate determination in the form of the excess ammonium molybdate reagent must be removed in order to prevent it from interfering with the subsequent determinations. It can be removed most easily by precipitating with hydrogen sulphide. The latter can easily be removed after the precipitation by boiling the solution. The strong nitric acid added in the phosphate determination must be removed prior to the precipitation with hydrogen sulphide as it will otherwise oxidize the latter and the coagulated mass of free sulphur may prevent proper washing of the precipitate.

The filtrate from the phosphate determination is evaporated on a water bath to a syrupy consistency in a quartz evaporating dish. One or two cc. of concentrated sulphuric acid are then added and the residue dissolved by heating. When the solution becomes clear and all of the residue has been dissolved, an equal volume of water is carefully added and the solution transferred to a large testtube (Fig. 5). The testtube is fitted with a stopper with a short glass tube which in turn is closed with a piece of rubber tubing and a pinchcock. The hydrogen sulphide is led in, first with a loosened stopper, then with a tightly closed stopper. In this way the air is displaced from the testtube and the hydrogen sulphide is admitted under pressure. After remaining attached to the source of gas for five minutes the pinchcock is closed and the tube heated in a water bath. It is then filtered and the filtrate again treated with hydrogen sulphide. This procedure is repeated

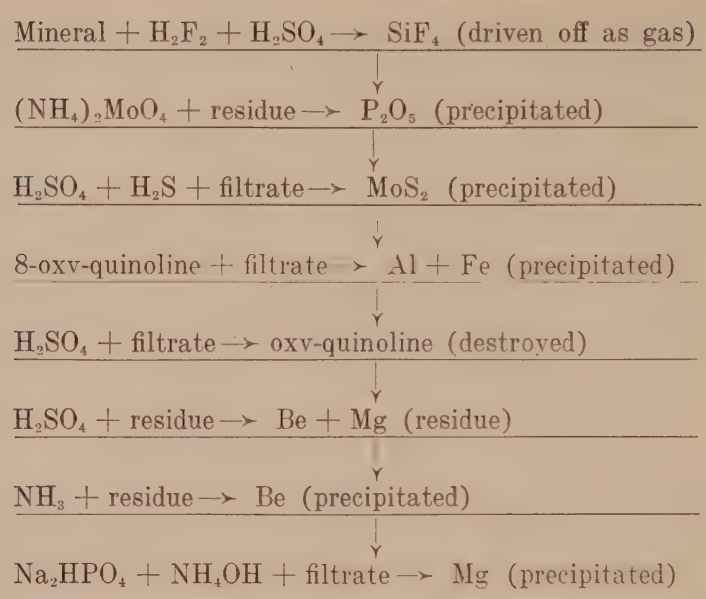
until no further precipitate is obtained on adding hydrogen sulphide. The precipitate is then washed twice with hot water and the filtrate and washings evaporated to two cc.

Fig. 5.

In solutions strongly acid with sulphuric acid, molybdenum will give a blue color to the solution and this may aid in showing when the precipitation is complete.

Complete Separation.

The various individual separations discussed above have been combined into a general scheme of separation. As mentioned in the introduction a tentative plan had been drawn up and the individual separations and determinations arranged as far as possible to fit into this general scheme. As yet the authors have not carried out a complete separation but are working on the problem. The following plan is suggested as the basis for such a complete separation. It is based on the individual separations which have been experimentally proven.



The silicates are first decomposed and the silicon removed by treatment of the mineral with hydrofluoric and sulphuric acids in a platinum crucible which leaves a sulphuric acid solution of the other constituents. The phosphate determination is next carried out as described above. The molybdenum in the excess reagent is removed with hydrogen sulphide as it would interfere with the subsequent determinations. After removal of the molybdenum, the aluminium and iron can be determined with 8-oxy-quinoline. The excess of the latter reagent and the ammonium acetate is removed by treatment with concentrated sulphuric acid with the possible addition of a few drops of concentrated nitric acid. The beryllium and magnesium are now determined together as the anhydrous sulphates. On dissolving this residue the magnesium can be determined after precipitating the beryllium as the hydroxide by the method given above.

Summary.

The micro determination of P_2O_5, Al, Fe, Be, and Mg have been investigated to determine their applicability to a system of separation. In the case of magnesium and beryllium new methods

of determination were worked out. A plan of separation of these ions has been suggested. The conclusions set forth in this paper are based on experimental data secured through numerous determinations. These determinations involved about one hundred macro and over three hundred micro weighings. The authors are at present continuing the work of carrying out a complete separation of all ions listed above.

Beiträge zur Auswertung chemischer Reaktionen für mikroanalytische Zwecke.

Von **Richard Berg.**

Chemisches Institut der Universität Königsberg, Pr.

(Eingelangt am 9. April 1930.)

Die Verwendung des o-Oxychinolins zur kolorimetrischen Mikrobestimmung von Metallen.

Magnesium-Bestimmung.

Unter Mitwirkung von **W. Wölker** und **E. Skopp.**

Pharmakologisches Institut der Universität.

Die vor einiger Zeit an dieser Stelle für die gravimetrische Mikrobestimmung der Metalle Magnesium[1]) und Aluminium[2]) beschriebene Methode unter Verwendung des o-Oxychinolins legt den Gedanken nahe, diese auch auf die übrigen, durch o-Oxychinolin fällbaren Metalle auszudehnen. Die Schwerlöslichkeit der Oxychinolinmetallkomplexe, die damit verbundene hohe Fällungsempfindlichkeit und niedrige Erfassungsgrenze sowie der geringe Prozentgehalt des im Komplex gebundenen Metalles sprechen zunächst für die Möglichkeit einer mikrochemischen Auswertung, worauf Berg[3]) bereits hingewiesen hat. Wenn diese nicht immer zu erreichen ist, so ist dies darauf zurückzuführen, daß die meisten Metalloxychinolate noch che-

[1]) Strebinger und Reif, Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 319 (1929).

[2]) Benedetti-Pichler, ebenda, S. 6.

[3]) R. Berg, Journ. f. prakt. Chem., **115**, 178 (1927); Ztschr. f. analyt. Chem., **70**, 341; **71**, 171, 321, 369; **72**, 177 (1927); **76**, 193 (1929); s. a. Pharm. Ztg., **74**, 1364 (1929).

misch gebundenes Wasser enthalten, das beim Trocknen bei höherer Temperatur hartnäckig zurückgehalten wird. Mit dem Entwässerungsprozeß vollzieht sich gleichzeitig ein makroanalytisch zwar nur wenig ins Gewicht fallender Zersetzungsvorgang des Metalloxychinolinkomplexes, der sich jedoch bei Mikromengen erheblich bemerkbar machen kann.

Als in jedem Falle auch für Mikrobestimmungen brauchbar, ist daher die maßanalytische Methode anzusehen und so wurde diese seinerzeit auch zur Bestimmung geringer Metallmengen von BERG empfohlen[4]). Die maßanalytische Bestimmung hat gegenüber der gravimetrischen den Vorteil, daß sie unabhängig vom Wassergehalt der gefällten Oxychinolinmetallverbindungen die organische Komponente mit der Genauigkeit einer jodometrischen Bestimmung eines Phenolderivates zu erfassen gestattet[5]). Die Begründung nebst Ausführungsweise wurde seinerzeit ausführlich beschrieben und es sei hier deshalb nur darauf verwiesen.

Eine weitere Auswertung der Oxychinolinmethoden für mikroanalytische Zwecke bietet das kolorimetrische Verfahren. Dieses ist von YOSHIMATSU[6]) zur Bestimmung des Magnesiums im Blute ohne vorhergehende Abscheidung des Calciums, wie es im Prinzip seinerzeit für die Makrotrennung ausgearbeitet wurde[7]), empfohlen worden.

Die kolorimetrische Bestimmung beruht darauf, daß das o-Oxychinolin als Phenolderivat mit Phosphormolybdänsäure, bezw. Phosphor-Wolfram-Molybdänsäure[8]) in alkalischer Lösung unter Bildung von blau gefärbten kolloid gelösten niederen Oxyden des Molybdäns und Wolframs reagiert. Durch Vergleich einer unter gleichen Bedingungen erzeugten Färbung in einer Standardlösung oder mit einer entsprechenden Farbenskala kann die Magnesiummenge ermittelt werden.

Die kolorimetrische Bestimmung der Metalle, die mit o-

---

[4]) R. BERG (l. c.), s. a. KOLTHOFF, Pharm. Ztg., **72**, 1173 (1927).

[5]) R. BERG, Pharm. Ztg., **71**, 1542 (1926).

[6]) The Tohoku, Journ. of Exp. Med., **14**, 29 (1929).

[7]) R. BERG, Ztschr. f. analyt. Chem., **71**, 33 (1927).

[8]) FOLIN u. DENIS-TISDALL, Journ. of biol. Chem., **22**, 305 (1915), u. ebenda **44**, 409 (1920).

Oxychinolin fällbar sind, dürfte mit wenigen Ausnahmen[9]) eine allgemeine Anwendung finden, wobei die seinerzeit angegebenen Fällungsempfindlichkeiten sich durch geeignete Arbeitsweise, wie im weiteren gezeigt wird, noch soweit steigern lassen, daß solche Metallmengen bestimmbar werden, mit denen wir es bei biologischen Prozessen zu tun haben.

Da die Methode der Magnesiumbestimmung von YOSHITMATSU (l. c.) nur unter bestimmten Bedingungen zuverlässige Werte liefert, wird im folgenden das modifizierte Verfahren beschrieben, wobei an entsprechender Stelle auf die wesentlichen, zur Erzielung befriedigender Resultate maßgebenden Punkte hingewiesen wird.

Für die im folgenden beschriebenen Bestimmungen wurden nur reinste Reagenzien (MERCK) verwendet. Die Lösungen wurden mit einem in Quarzgefäßen destillierten Wasser hergestellt.

Zur Herstellung des Phenolreagenses[10]) werden 100 g Natrium-Wolframat, 20 g Phosphor-Molybdänsäure und 50 ccm 85%ige Phosphorsäure mit so viel Wasser versetzt, daß eine vollkommene Lösung eintritt. Darauf wird 2 Stunden gekocht, abgekühlt und zu einem Liter mit Wasser aufgefüllt.

In einem Zentrifugierröhrchen aus Quarz (etwa 15 ccm Inhalt) wird die Magnesiumlösung mit 0,3 bis 0,5 g Ammoniumchlorid versetzt, auf 5 ccm mit Wasser aufgefüllt und auf etwa 90° erwärmt. Darauf werden 0,2 ccm einer frisch bereiteten 2%igen alkoholischen o-Oxychinolinlösung und 0,4 ccm einer 25%igen Ammoniaklösung hinzugegeben. Der Fällungsvorgang wird nun dadurch eingeleitet, daß man mit Hilfe eines in einem Glasstab eingeschmolzenen Glassplitters aus Schott'schem Hartglas[11]) durch leichtes Ansetzen der Spitze an die Gefäßwandung zwei Minuten mit mäßigem Druck reibt. (Eingehende Untersuchungen haben gezeigt, daß besonders bei der Bestimmung geringer Magnesiummengen unter 15 γ die Glassorte eine wesentliche Rolle bei der Fällung spielt.) Diese so angeimpfte Reaktionsflüssigkeit wird dann 10 Minuten in kochendem Wasserbade stehengelassen. Durch darauffolgendes 4 Minuten langes Zentrifugieren (bis

[9]) Nach bisherigen Untersuchungen wird die Wechselwirkung zwischen o-Oxychinolin und Heteropolysäuren durch Kupfer stark beeinflußt. (Biochem. Ztschr. zurzeit im Druck.)

[10]) RONA, „Das Praktikum der Physiol. Chem.", II, Berlin (1929).

[11]) Von den verschiedenen Glassorten erwies sich das Blei-Zinkglas am geeignetsten.

2000 Touren) wird der Niederschlag abgeschleudert und nach dem Abhebern der überstehenden Lösung dreimal mit je 2 ccm einer warmen 5%igen gegen Phenolphthalein mit Ammoniak neutralisierten Ammoniumacetatlösung gewaschen. Die Trennung von der Waschflüssigkeit geschieht ebenfalls durch Zentrifugieren. Nunmehr wird das Magnesiumoxychinolat in 0,5 ccm n-Salzsäure gelöst und in ein Meßkölbchen von 25 ccm Inhalt mit wenig Wasser übergespült. Nach Zusatz von 5 ccm 20%iger Sodalösung und 1 ccm des Phenolreagenses wird bis zur Marke aufgefüllt, eine halbe Stunde auf 80° erwärmt und nach einer halben Stunde mit einer unter gleichen Bedingungen gleichzeitig angesetzten Standardlösung kolorimetrisch verglichen. Bei Mengen bis zu 5 γ hat sich die Anwendung des DUBOSQ-Kolorimeters ausgezeichnet bewährt. Bei geringeren Mengen ist es zweckmäßiger, mit einer Farbenskala zu vergleichen.

Die folgende Tabelle zeigt die Resultate einiger Bestimmungen reiner Mg-Lösungen, die nach der oben beschriebenen Methode ausgeführt wurden. Um jegliche Beeinflussung auszuschalten, wurden dem Ausführenden[12]) unbekannte Mengen zur Bestimmung gegeben. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, stehen die gefundenen Werte im allgemeinen mit den gegebenen in zufriedenstellender Übereinstimmung.

Tabelle I.

Gegebene Magnesiummenge in γ	Gefundene Magnesiummenge	Gegebene Magnesiummenge in γ	Gefundene Magnesiummenge
15	14,9	9	9
15	15,1	8	8,3
13	11,5	7	8,5
12	11,1	6	5,5
10	11	5	4,4

Die Bestimmung geringer Mengen Magnesium in Gegenwart extrem hoher Mengen Calcium veranschaulicht die Tabelle II. Die Ausführung war im allgemeinen wie oben beschrieben, mit dem

[12]) E. SKOPP (s. o.).

einzigen Unterschiede, daß zur Fällung des Magnesiums 0,5 ccm der 2%igen alkoholischen Oxychinolinlösung verwendet wurden. Dies geschah im Hinblick darauf, daß auch Calcium mit Oxychinolin komplexe Verbindungen liefert, die jedoch im Gegensatz zum Magnesium unter den genannten Arbeitsbedingungen in Lösung bleiben[13]).

Tabelle II.

In Gegenwart von 100 γ Ca		In Gegenwart von 200 γ Ca	
gegebene Magnesiummenge in γ	gefundene Magnesiummenge	gegebene Magnesiummenge in γ	gefundene Magnesiummenge
13	12,2	13	11,8
11	11,8	10	10,9
10	9,5	10	8,9
10	9,0	7	7,7
8	8,4	6	5,3
7	7,3	5	5,7

Das folgende Beispiel zeigt die praktische Anwendung der Oxychinolinmethode für die Bestimmung des Magnesiums im Pferdeblutserum. Hierbei bedeutet a) die gefundene Menge Mg in 0,5 ccm des enteiweißten Blutserums. Bei b) wurde vor der Bestimmung noch eine gemessene Menge Magnesiumlösung, und zwar 5 γ Magnesium entsprechend hinzugefügt.

a) In 0,5 ccm Blutserum gefunden: 17 γ g, bezw. 16 γ g Magnesium.

b) In 0,5 ccm Blutserum + 5 γ g Mg gefunden: 20 γ g, bezw. 20 γ g Magnesium.

Statt des im Mittel aus der Versuchsreihe a) und b) ermittelten Magnesiumgehalte von 21,5 γ g wurden demnach 20 γ g gefunden[14]), was einem absoluten Fehler von — 7% entspricht.

Bei einiger Übung dieser technisch nicht ganz einfachen Methode, lassen sich noch auf ± 3% genaue Werte erzielen.

[13]) Siehe R. Berg (l. c.).
[14]) W. Wölker (s. o.).

Nachweis und Bestimmung geringer Selenigsäure- und Kieselsäuremengen mit Hilfe von Pyrrol.

(Gemeinsam mit **M. Teitelbaum.**)

Chem. Institut der Universität.

Vor kurzem wurde an anderer Stelle[1]) über die Verwendung des Pyrrols zum Nachweis der selenigen Säure berichtet. Die Reaktion beruht auf der Oxydation des Pyrrols unter geeigneten Bedingungen zu einem blauen Farbstoff unbekannter Zusammensetzung, der Pyrrolblau genannt wurde.

Der Vorteil dieses Nachweises gegenüber der bekannten Codeïnmethode von DRAGENDORFF[2]) liegt darin, daß er auch in Gegenwart größerer Mengen Eisen eindeutig ist. Es hat sich sogar gezeigt, daß Eisen die Empfindlichkeit des Nachweises durch katalytische Wirkung in hohem Maße begünstigt. Während z. B. in phosphorsaurer Lösung die Empfindlichkeit des Selennachweises nur 1 : 500.000 beträgt, bewirkt ein Zusatz von 5 bis 10 mg Eisen eine Erhöhung der Empfindlichkeit auf etwa 1 : 12,000.000.

Die gegenüber der selenigen Säure geringere Oxydationswirkung der Selen-, Tellur- und Tellurigensäure wirkt sich in einer schwächeren Färbung, bezw. der geringeren Empfindlichkeit aus, die für mikroanalytische Zwecke nicht in Betracht kommt.

Eine weitere Verwendung findet das Pyrrolreagens zum Nachweis und kolorimetrischen Bestimmung geringer Kieselsäuremengen. Die bekannte Reduktionswirkung anorganischer[3]) sowie insbesondere organischer[4]) Agenzien auf Heteropolysäuren des Molybdäns konnte auch in diesem Falle mit Erfolg herangezogen werden. Bei der Wechselwirkung zwischen Pyrrol und der Silikomolybdänsäure bildet sich Pyrrolblau und

---

[1]) Ber. zurzeit im Druck.

[2]) Vergl auch SCHMIDT, Arch. d. Pharm., **252**, 161 (1924), s. a. C. Bl., **I**, 944 (1900).

[3]) DENIGÉS, „Mikrochemie", PREGL-FESTSCHRIFT, 27 (1929); (daselbst nähere Literaturangaben).

[4]) FEIGL u. KRUMHOLZ, ebenda, S. 77; VÁSÁRHELYI, ebenda, S. 329.

Molybdänblau. Die beiden färbenden Bestandteile sind in starken Säuren kolloid gelöst einige Zeit beständig und lassen sich für eine kolorimetrische Bestimmung auswerten. Diese ist jedoch nur bei Abwesenheit von starken Oxydations- und Reduktionsmitteln eindeutig. Eisensalze stören nicht, falls die Reaktion in phosphorsaurer Lösung ausgeführt wird. Auch Arsen- und Phosphorsäure sind ohne Einfluß, wenn deren Konzentration nicht zu hoch ist. So lassen sich noch nach der weiter unten angegebenen Arbeitsweise 3,7 γ Kieselsäure in Gegenwart von 10 mg Arsen- und 5 mg Phosphorsäure nachweisen und kolorimetrisch bestimmen. Arsenige Säure stört, kann aber durch Oxydation zu Arsensäure unschädlich gemacht werden.

Auch selenige Säure bildet bekanntlich mit Molybdänsäure den Heteropolysäuren nahe verwandte Verbindungen[5]), die einen empfindlichen Nachweis mit Pyrrol ermöglichen. So lassen sich noch 0,35 γ Selen in 10 ccm Schwefelsäure (1 : 1) nachweisen. Diese Reaktion, obwohl sehr empfindlich (1 : 30,000.000), ist jedoch nicht so spezifisch wie die mit Pyrrol allein ausgeführte (s. u. Ausführung a), die bei Abwesenheit von Reduktions- und Oxydationsmitteln durch Verbindungen, die mit Molybdänsäure Heteroverbindungen bilden, nicht gestört wird.

Selen. a) Die Selenigsäurelösung (1 bis 2 ccm) wird mit 1 ccm einer 5%igen Eisenchloridlösung versetzt, mit Phosphorsäure (Dichte: 1,85) auf 10 ccm Gesamtvolumen aufgefüllt. Nach gründlichem Durchmischen gibt man 5 bis 10 Tropfen einer 1%igen äthylalkoholischen[6]) Lösung des Pyrrols[7]) hinzu und mischt ebenfalls gründlich durch.

b) 1 bis 2 ccm Selenigsäurelösung werden mit 2 ccm einer 8%igen Ammoniummolybdatlösung und 10 ccm Schwefelsäure (1:1)

---

[5]) Prandtl, Ztschr. f. anorg. Chem., **93**, 45 (1915); s. a. Rosenheim, ebenda, **93**, 273 (1915).

[6]) Der zur Herstellung des Reagenses verwendete Alkohol muß aldehydfrei sein, da Aldehyde in stark saurer Lösung mit Pyrrol ebenfalls intensive orange Färbungen liefern.

[7]) Frisch destillierter bei 130—131° übergehender Anteil des landesüblichen Produktes.

versetzt. Nach dem Abkühlen werden 5 Tropfen des Pyrrolreagenses hinzugegeben.

Wie schon erwähnt, ist der Nachweis des Selens in dieser Form nicht eindeutig. Es ist ratsam, sich stets durch einen Blindversuch von der Reinheit der Reagenzien zu überzeugen. Geringe Mengen Kieselsäure, wie sie bereits aus Glasgefäßen herausgelöst werden, können nämlich durch eine ähnliche Blaufärbung die Anwesenheit von Selen vortäuschen.

Silicium. Die Ausführung ist der bei Selen unter b) beschriebenen analog. Bei Abwesenheit von Arsen- und Phosphorsäure läßt sich der Nachweis folgendermaßen ausführen:

1 bis 2 ccm der zu untersuchenden Lösung werden mit 1 Tropfen der Schwefelsäure (1 : 1) angesäuert und nach Zusatz von 2 ccm Ammoniummolybdat bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird, wie unter b) angegeben, weiter verfahren. Es lassen sich noch auf diese Weise 0,7 γ SiO_2 in 10 ccm Gesamtvolumen erkennen.

Bestimmung von Selen und Silicium. Die, wie oben beschrieben, erzeugten Färbungen können, falls größere Mengen der zu bestimmenden Substanz vorliegen, mit Hilfe eines Dubosq-Kolorimeters durch Vergleich mit einer gleichzeitig unter denselben Bedingungen angesetzten Standardlösung kolorimetrisch bestimmt werden. In ganz geringer Konzentration lassen sich Selenige- sowie Kieselsäure zweckmäßiger auf die Weise ermitteln, daß man die Färbungen in eine Skala von Vergleichsfärbungen einreiht. (Für häufige Untersuchungen ist es vorteilhafter, eine mit Hilfe von stabilen Farbstoffen entsprechende stufenweise Farbenabstufung herzustellen.) Im folgenden sollen einige Beispiele die Anwendung der Methode zur Bestimmung geringer Mengen von seleniger Säure und Kieselsäure dartun.

Zu beachten ist hierbei, daß der blaue Farbton nur kurze Zeit beständig ist und allmählich unter Selbstzersetzung des Reagenzes eine Veränderung nach Braun erleidet. Als günstigste Wartezeit erwies sich für größere Substanzmengen eine solche von 5 Minuten, für kleinere eine solche von 10 Minuten. Bei der Herstellung einer Farbenskala ist naturgemäß dieses zu berücksichtigen.

Gegeben Selen in γ	Gefunden Selen in γ	Gegeben Silicium in γ	Gefunden Silicium in γ
10	8,5	11,3	12,0
8	7,4	8,2	9,0
4	4,1	6,3	6,9
2	1,8	4,6	4,2
2	2,3	2,5	2,1

Gravimetrische Mikrobestimmung des Kupfers und Titans mit Hilfe von 5,7-Dibrom-o-Oxychinolin.

(Gemeinsam mit **H. Küstenmacher.**)

Chem. Institut der Universität.

Der mannigfachen Verwendungsmöglichkeit des o-Oxychinolins[1]) haftet der wesentliche Nachteil an, daß das Reagens kein spezifisches ist. Durch Einführung von geeigneten Substituenten läßt sich jedoch die Spezifität wesentlich erhöhen. So wird beispielsweise durch Einführung von Brom in Ortho- und Parastellung zur Hydroxylgruppe die Stabilität der inneren Metallkomplexe dermaßen erhöht, daß im Gegensatz zu o-Oxychinolin, das nur in essigsaurer mit Natriumazetat gepufferter Lösung schwer lösliche Metallkomplexe liefert, das 5.7-Dibrom-o-Oxychinolin selbst in mineralsaurer Lösung mit den Metallen Kupfer, Titan und Eisen schwer lösliche und wasserfreie Komplexsalze[2]) liefert, wodurch sich weitgehende Trennungsmöglichkeiten ergeben. Die Fällungsempfindlichkeit und Erfassungsgrenze gestattet eine mikroanalytische Auswertung. Dank der Stabilität der Verbindungen gegenüber höherer Temperatur sowie des geringen Prozentgehaltes an gebundenem Metall kann das Reagens für mikroanalytische Zwecke mit Erfolg Verwendung finden. So enthält die Dibrom-Oxychinolin-

[1]) R. Berg, Ztschr. f. analyt. Chem., **70**, 347 (1927), Pharm. Ztg., **74**, 1364 (1929); s. a. Haase, Ztschr. f. analyt. Chem., **78**, 113 (1929).

[2]) In mineralsaurer Lösung schwer lösliche Anlagerungsverbindungen bilden noch Molybdän-, Wolfram- u. Vanadinsäure.

verbindung des Kupfers, entsprechend der Zusammensetzung $(C_9H_4Br_2ON)_2Cu$, 9,53%, die des Titans $(C_9H_4Br_2ON)_2TiO$ 7,18% und die des Eisens $C_9H_4Br_2ON)_3Fe$ 5,81% an entsprechendem Metall. Die Fällungsempfindlichkeiten betragen sowohl bei Kupfer als auch bei Titan 1:1,000.000. Die des Eisens beträgt nur 1:500.000 und bietet gegenüber den bisher bekannten, bedeutend empfindlicheren Nachweis- und Bestimmungsmethoden keine wesentlichen Vorteile. Im folgenden sei die Vorschrift für die Bestimmung von geringen Kupfer- und Titan-Mengen gegeben.

Zur Herstellung des Reagenses werden 3 g o-Oxychinolin in 30 ccm 2n-Schwefelsäure gelöst und in 250 ccm bei 0° gesättigtem Bromwasser unter lebhaftem Umrühren gegossen. Das Bromierungsprodukt fällt als flockiger, hellgelber Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser bromidfrei gewaschen und aus Eisessig, Aceton oder Benzol umkristallisiert wird. Zu den nachfolgenden Bestimmungen wurde eine etwa 0,1%ige Lösung des Dibrom-o-Oxychinolins in Aceton verwendet.

Zu der schwach salz- oder salpetersauren Metallsalzlösung gibt man einige Kubikzentimeter Aceton. (Die besten Werte wurden in Lösungen erzielt, deren Acetongehalt etwa 30% und deren Säuregehalt einer n/40- bis n/50-Konzentration entsprach.) Nach dem Erwärmen auf etwa 50° gibt man unter Umrühren tropfenweise die Reagenzlösung hinzu. Für die im folgenden angegebenen Mengen genügen 5 ccm der 0,5%igen Reagenzlösung. Nach etwa 3 bis 5 Minuten gelindem Sieden wird je nach der Menge des Niederschlages durch entsprechende Mikrofiltertiegel filtriert (z. B. Schott'sche Glasfiltertiegel. Für Kupferbestimmung Gr. 3, für Titanbestimmung Gr. 4) und mit warmem Waschwasser gewaschen, dessen Säure- und Acetongehalt den bei der Fällung angegebenen Konzentrationen entspricht. Der bei 110 bis 120° getrocknete Niederschlag gelangt zur Wägung. Unter Verwendung der entsprechenden Umrechnungsfaktoren (s. o.) wird der Gehalt an Metall ermittelt. Die folgenden Tabellen zeigen die nach dieser Arbeitsweise erzielten Ergebnisse von Lösungen von bekanntem, nach bewährten Methoden auf makroanalytischem Wege ermittelten Metallgehalte. Nach entsprechender Verdünnung wurden die für nachfolgende Bestimmungen verwendeten Mengen mit Hilfe einer Mikropipette zugeteilt.

I.			II.		
Angewandte Kupfermenge in mg	Gewicht des Niederschl. in mg	Gefundene Kupfermenge in mg	Angewandte Titanmenge in mg	Gewicht des Niederschl. in mg	Gefundene Titanmenge in mg
0,051	0,49	0,047	0,031	0,41	0,029
0,041	0,40	0,038	0,031	0,42	0,030
0,030	0,31	0,030	0,021	0,30	0,022
0,020	0,20	0,019	0,021	0,27	0,019
0,010	0,10	0,009	0,010	0,14	0,010
0,010	0,12	0,011	0,010	0,13	0,009
0,010	0,11	0,010	0,010	0,14	0,010

Empfindlichkeitsstudien an chemischen Reaktionen.

(Nach Versuchen von Frl. Dr. Bertha-Marie Schall.)

Von **Wilhelm Böttger.**

Aus der chem. Abteilung des physikal.-chem. Instituts der Universität Leipzig.

(Eingelangt am 15. April 1930.)

I. Über die Erkennung kleiner Blei- und Kobaltmengen.

1. Im ersten Teil dieser Abhandlung wird über Versuche berichtet, die sich auf die Fragen beziehen, ob und in welchem Maße die Empfindlichkeit oder Tragweite eines Nachweises bei einer Fällungsreaktion von der Größe des der Beobachtung unterworfenen Flüssigkeitsvolumens abhängt und ob man mit „Tüpfeln" weiterkommt als bei der Prüfung auf Trübung mittels des Beleuchtungsapparats.

Die zahlenmäßigen Angaben werden dabei in zweierlei Weise gemacht, nämlich in Gestalt der Konzentration der verdünntesten Lösung, die eine gerade noch erkennbare Reaktion gibt, und weiter wird nach dem Vorbilde von F. Feigl[1]) die Menge in $^1/_{1000}$ mg (= μg) angegeben, die in der direkt beobachteten oder angewandten Flüssigkeit enthalten ist. Als Beispiel sind der Nachweis von Blei mittels Chromat und von Kobalt mittels Nitroso-β-Naphthol gewählt worden.

Der Wiedergabe der Resultate sollen einige Angaben vorausgeschickt werden über die Steigerung der Empfindlichkeit einer Reaktion, wenn zur Prüfung auf Trübung der Beleuchtungsapparat herangezogen wird (vergl. Tabelle 1). Die Versuche sind sämtlich so ausgeführt worden, daß immer 10 ccm (= Lösung + Reagens + eventuell andere Zusätze, wie Na-Acetat bei der Prüfung

[1]) Mikrochemie, I, 6 (1923).

auf Wismut mit Kaliumchlorid) zur Verwendung gekommen sind. Es sind hierbei nur die Werte für die „Erfassungsgrenze“ angegeben, wie sie kürzlich durch Frl. Dr. SCHALL für einen Beitrag zu den „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“ von LUNGE-BERL ermittelt worden sind.

Tabelle 1.

Die Zahlen bedeuten $^1/_{1000}$ mg (μg) in 10 cc.

Reaktion auf	Abgeschied. Stoff	Konz. des Reag. u. and. Zusätze	ohne bezw. mit Beleuchtungsapparat	
$Pb^{\cdot\cdot}$	$PbCl_2$	$HCl = 0{,}2$ norm.	6400	7100
$Pb^{\cdot\cdot}$	$PbSO_4$	$H_2SO_4 = 0{,}2$ norm.	29	17
$Ag^{\cdot}$	AgCl	$HCl = 0{,}2$ norm.	12,6	5
		$HNO_3 = 0{,}2$ norm.		
$Hg^{\cdot\cdot}$	HgCl	$SnCl_2 = 0{,}2$ mol.	20	4
$Cu^{\cdot\cdot}$	Cu-Ferro-	$K_4Fe(CN)_6 = 0{,}05$ n.	14	1,2
	cyanid	$HCl = 0{,}2$ norm.		
$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	BiOCl	$HNO_3 = 0{,}002$ norm.		
		$KCl = 0{,}1$ norm.	43	5
		Na-acetat = 0,012		
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	$Fe(SCN)_3$	$KSCN = 0{,}25$ norm.	0,6	1
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	Fe-Ferro-	$K_4Fe(CN)_6 = 0{,}05$ n.	3,4	3,4
	cyanid	$HCl = 0{,}01$ norm.		
$Ni^{\cdot\cdot}$	Ni-Dimethyl-	0,25 % ige alkoh.		
	glyoxim	Lös. (1 : 10 verd.)	1,2	0,8[2])
		$NH_4OH = 0{,}2$ norm.		
$Zn^{\cdot\cdot}$	Zn-Ferro-	$K_4Fe(CN)_6 = 0{,}05$ n.	26	0,08
	cyanid	$HCl = 0{,}2$ norm.		

Man ersieht aus dieser Zusammenstellung, daß man durch Beobachtung im Lichtkegel einer Bogenlampe in der Mehrzahl der Fälle weiterkommt als ohne dieses Hilfsmittel. Die entgegengesetzte Feststellung bei der Prüfung auf Eisen-(3)Ion mit Rhodan beruht darauf, daß die grellere Beleuchtung für die Erken-

[2]) Bei dieser Reaktion ist von einem früheren Mitarbeiter (L. GUCHMANN aus Baku) ein etwa hundertmal so kleiner Wert erhalten worden. Da es mir bisher nicht gelungen ist, mit Herrn G. wieder in Verbindung zu kommen, so ist es nicht möglich, zu sagen, ob bei ihm etwa ein Irrtum in den Zahlenangaben vorliegt.

nung einer schwachen Färbung keinen Vorteil bietet, sofern nicht noch Farbfilter benutzt werden. Die Abweichung beim Bleichlorid ist jedenfalls nur eine scheinbare und dürfte damit zusammenhängen, daß die Zahlenangaben mit einer Unsicherheit von etwa 20% behaftet sind. Bei sehr kleinen Werten ist die Unsicherheit eher noch größer. Bei der Prüfung auf Eisen(3)chlorid mit Eisen(2)cyanid bietet die Anwendung des Beleuchtungsapparats ebenfalls keinen Vorteil, wie auch bei der Erkennung einer Trübung durch Nickel-Dimethylgloxim ein größerer Unterschied nicht vorliegt. Im übrigen bestehen in den anderen Fällen recht erhebliche Abweichungen, die offenbar darauf beruhen, daß die Unterschiede in den Eigenschaften des abgeschiedenen Stoffes gegenüber denen der homogenen Lösung, die für die Erkennung maßgebend sind, durch die stärkere Beleuchtung eine recht verschiedene Steigerung erfahren.

2. Über die neueren Versuche über Bleichromat ist folgendes zu berichten. Das verwendete Präparat von Kaliumchromat war ein Reagaran-Präparat der Firma de Haen, das nochmals umkristallisiert worden ist, da die Lösung des nicht umkristallisierten Präparats in der gleichen Verdünnung wie bei den Versuchen mit Bleisalz bei der Prüfung im Beleuchtungsapparat eine schwache Trübung erkennen ließ.

Die Prüfung der Mischung von Bleinitrat mit Kaliumchromat auf Trübung wurde erst nach eintägigem Stehen vorgenommen, weil sich herausgestellt hatte, daß sehr schwache Trübungen von Bleichromat erst nach mehreren Stunden auftreten. Durch Verschließen der Reagenzgläser mit Stopfen wurde der Inhalt vor dem Eindringen von Staub und dergleichen geschützt.

Über die Ausführung der Versuche ist noch zu bemerken, daß die verdünntesten Lösungen häufig frisch hergestellt wurden durch Verdünnen einer aus einer bestimmten Salzmenge bereiteten Stammlösung, um zu verhindern, daß eine Täuschung über die Grenzkonzentration infolge der Adsorption der kleinen Salzmengen durch die Glaswand in den verdünntesten Lösungen vor Zugabe des Reagens stattfinden könne.

Es sind Versuche mit

10 cc Flüssigkeit in Reagenzgläsern von der üblichen Dimension,

1 cc Flüssigkeit in Reagenzgläsern von 7 mm Durchmesser,

0,2 cc Flüssigkeit in Gläschen von 4 bis 5 mm Durchmesser ausgeführt worden.

Bei der Betrachtung der ganz kleinen Gläschen schiebt man zweckmäßig einen Schirm aus schwarzem Papier über das untere Ende, um die störende Wirkung von Nebenlicht zu beheben.

Mit den Reagenzgläsern von den üblichen Dimensionen wurde gefunden, daß eine Lösung von der Konzentration 1×10^{-6} Mol Bleinitrat eine mit dem Auge eben noch erkennbare Trübung gab. Der daraus sich ergebende Wert für die Erfassungsgrenze ist 2 μg.

Bei der Prüfung im Lichtkegel des Beleuchtungsapparats sind die Werte für die Grenzkonzentration 1×10^{-8} Mole L. und für die Erfassungsgrenze 0,02 μg. Von dem in Fußnote 2 genannten Mitarbeiter, dessen Resultate noch nicht veröffentlicht worden sind, ist als Grenzkonzentration 8×10^{-8} Mole L. gefunden worden, und zwar für den Fall, daß die Konzentration des Reagens 2×10^{-4} beträgt, während bei den hier erwähnten Versuchen das Kaliumchromat in der Konzentration 0,05 Mole L. zur Anwendung gelangte. Es ist nicht verwunderlich, daß bei der größeren Konzentration des Reagens ein kleinerer Wert für die Grenzkonzentration gefunden worden ist.

Bei den Versuchen mit den kleineren Reagenzgläsern ergab sich, daß schwächere Trübungen erkannt werden können. Der Blindversuch mit dem Reagens allein fiel nämlich günstiger aus, offenbar, weil eine kleinere Schicht der Flüssigkeit zur Beobachtung gelangte. Der Grenzwert der Konzentration ist, wenn der Versuch mit 1 cc ausgeführt wird, 1×10^{-9}, und die Erfassungsgrenze ist 0,0002 μg.

Bei den Versuchen mit 0,2 cc konnte noch mit einer halb so konzentrierten Lösung eine Trübung wahrgenommen werden. Die Grenzkonzentration ist daher $0{,}5 \times 10^{-9}$, und der Wert der Erfassungsgrenze ist 0,00002 μg.

Es sind somit außerordentlich geringfügige Trübungen von Bleichromat, die gegen einen blinden Versuch noch erkannt werden können. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

3. Über die Erkennung sehr kleiner Mengen von Kobalt mittels Nitroso-β-Naphthol als Reagens ist folgendes zu berichten.

Das Reagens soll nach den Angaben von ILINSKI und v. KNORRE[3]) in Gestalt einer mit 50%iger Essigsäure bereiteten gesättigten Lösung zur Anwendung kommen. Dagegen ist von F. W. ATACK[4]) darauf hingewiesen worden, daß eine schwach alkalische Lösung sich zur Prüfung auf kleine Kobaltmengen besser eignet, weil sie haltbarer ist. Das Reagens soll vor Zugabe der zu prüfenden Lösung mit dem gleichen Volumen Ammoniumchloridlösung versetzt werden. Zu den hier beschriebenen Versuchen ist eine nach ATACK bereitete Lösung benutzt worden, weil sich herausgestellt hatte, daß eine Lösung in 50%iger Essigsäure nach der Verdünnung auf das zehnfache Volumen eine ziemlich starke Trübung erkennen ließ. Das ATACK'sche Reagens verhielt sich viel günstiger, obwohl nicht verschwiegen werden darf, daß sich im Laufe der Versuche in dieser Hinsicht doch Schwierigkeiten ergeben haben.

Es wurde immer auf ein Gesamtvolumen von 10 cc ein Zusatz von 1 cc Reagens und 1 cc 10%iger (also rund 2-norm.) Lösung von Ammoniumchlorid angewendet. Der Zusatz von Ammoniumchlorid wurde auch bei dem Blindversuch gemacht.

Bei der Betrachtung von 10 cc Flüssigkeit konnte nach eintägigem Stehen mit einer Lösung von der Konzentration 1×10^{-7} Co/L. noch eine Trübung festgestellt, das heißt, es können noch 0,06 μg Kobalt erkannt werden. Bei der Beobachtung im Lichtkegel der Bogenlampe sieht man noch eine Trübung, wenn die Konzentration des Kobalts 2×10^{-8} beträgt, das heißt man erkennt noch eine Trübung mit 0,012 μg Kobalt.

Wenn die Lösungen nach dem Vermischen in kleinere Reagenzgläser umgefüllt werden und 1 cc zur Beobachtung gelangt, ergab sich noch mit der Konzentration 1×10^{-10} Mol/L. eine im Beleuchtungsapparat erkennbare Trübung, woraus sich für die Erfassungsgrenze der ungewöhnlich niedrige Wert von 0,000006 μg ergibt.

Bei den Versuchen mit noch kleineren Flüssigkeitsmengen (0,2 cc) haben sich insofern Schwierigkeiten ergeben, als die Blindversuche nicht hinreichend optisch leer ausfielen, und zwar auch bei Verwendung derselben Reagenzlösung, die sich vorher als brauchbar erwiesen hatte. Es war anscheinend mit der Lösung

[3]) Ber., **18**, 699 (1885).

[4]) J. Soc. Chem. Ind., **34**, 641 (1915).

eine Veränderung vor sich gegangen, vielleicht eine Trübung eingetreten. Es ist nicht gelungen, dieses Verhalten aufzuklären. Da eine neu bereitete Lösung noch stärker getrübt war, wurde diese erhitzt und nach Erkalten durch ein gehärtetes Filter filtriert. Dies führte jedoch ebenfalls nicht zum Ziel. Erst als weniger, nämlich nur 0,5 statt 1 cc, Ammoniumchloridlösung auf 10 cc (Gesamtvolumen) zugesetzt wurde, war bei Betrachtung eines Volumens von 0,2 cc der blinde Versuch hinreichend klar. Bei dieser Arbeitsweise konnte noch mit einer Lösung von der Konzentration 2×10^{-8} Mol/L., das heißt mit 0,00024 μg Kobalt in 0,2 cc, eine sichtbare Trübung erhalten werden.

Mit dieser zweiten Reagenslösung ergab sich bei einem Volumen von 10 cc eine im Beleuchtungsapparat noch erkennbare Trübung mit einer Konzentration von 1×10^{-7} Mol L., also mit 0,06 μg Kobalt in 10 cc. Es kann jedoch nicht gesagt werden, ob dieser Wert oder der oben angegebene als der richtigere anzusprechen ist.

Tabelle 2.

Vol. cc	Art der Beobacht. ohne oder mit Bogenlampe	Grenzkonz.	Erfassungsgr. 1/1000 mg = μg	Bemerkungen
Bleichromat (Konzentration des K-chromats = 0,05 Mol L.)				
10	ohne	1×10^{-6}	2	
10	mit	1×10^{-8}	0,02	
1	mit	1×10^{-9}	0,0002	
0,2	mit	$0{,}5\times10^{-9}$	0,00002	
Kobalt-Nitroso-β-Naphthol (Konzentration des Nitroso-β-Naphthol = 0,0034 Mol/L.)				
10	ohne	1×10^{-7}	0,06	
10	mit	2×10^{-8}	0,012	nur mit einer
1	mit	1×10^{-10}	0,000006	Lös. d. Reag. erhalt.
10	mit	1×10^{-7}	0,06	mit neuer Lös.
0,2	mit	2×10^{-8}	0,00024	mit neuer Lös.

4. Über die Versuche über die Erkennung möglichst kleiner Mengen von Kobalt durch Tüpfeln ist folgendes zu berichten:

Es ist dabei das alkalische Reagens nach ATACK verwendet worden, weil sich ergab, daß die mit 50%iger Essigsäure bereitete Lösung beim Eindunsten einen rotbraunen Fleck hinterläßt, der die für die Kobaltverbindung charakteristische rötliche Farbe viel zu stark verdecken würde. Die ATACK'sche Lösung hinterläßt dagegen einen hellgelbgrünen Fleck, und auf Zusatz eines kleinen Tropfens Kobaltlösung (0,01 cc) hinterbleibt nach Verdampfen ein deutlich roter Ring. Eine Lösung von der Konzentration 1×10^{-5} gibt eine gerade noch erkennbare Verfärbung des Rückstandes im angegebenen Sinne. Die kleinste nachweisbare Menge ergibt sich zu 0,006 μg[5]).

Durch die vorstehenden Angaben könnte der Anschein erweckt werden, daß — wenigstens im Falle des Kobalts — die nephelometrische Prüfung weiter führe als die Prüfung durch Tüpfeln, weil man im letzteren Falle eine rund 500mal so konzentrierte Lösung von Kobaltsalz anwenden muß, wenn man mit 0,01 cc noch einen positiven Ausfall erzielen will und, weil man auch, absolut genommen, eine rund 30mal so kleine Menge von Kobalt durch Untersuchung auf Trübung feststellen kann. Allein man würde sich einem Irrtum hingeben, wenn man diesen Schluß ziehen wollte. Denn das Moment der Spezifität würde dabei ganz außer Betracht bleiben. Bei so schwachen Trübungen, wie sie mit den verdünntesten Lösungen eintreten, ist an eine Identifizierung gar nicht zu denken. Derartige Feststellungen würden für qualitativ-chemische Zwecke ohne Bedeutung sein, sie würden sich allenfalls für die quantitativ-nephelometrische Bestimmung des Kobalts verwerten lassen. Aber auch dabei wird man das Arbeiten mit so schwachen Trübungen lieber zu umgehen suchen, sofern nicht ein zwingender Grund, wie Mangel an Material, dazu vorliegt. — Die Feststellung der Grenzwerte ist aber gleichwohl insofern von Bedeutung, als man dadurch Aufschluß gewinnen kann, wie außerordentlich kleine Mengen eines Stoffes in Gestalt einer Trübung mit so einfachen Mitteln erkannt werden können.

5. Im Falle des Bleichromats kann die experimentell bestimmte Bleikonzentration, die mit einer gegebenen Chromatkonzentration

[5]) Diese Menge ist ein Achtel von der, die nach F. FEIGL und R. STERN (Ztschr. analyt. Chem., 62, 32, 1921) durch Tüpfeln unter Verwendung einer mit 50%iger Essigsäure bereiteten Lösung des Reagens erkannt werden kann.

eine Trübung gibt, dazu benutzt werden, um die Menge zu schätzen, die als Trübung in der Lösung vorhanden sein muß, damit sie als solche erkannt wird. Das Löslichkeitsprodukt des Bleichromats hat nach v. Hevesy und Róna[6]) den Wert 4×10^{-14}. Der Konzentration des Chromats 0,05 würde sonach eine Bleikonzentration von $0{,}8\times10^{-12}$ entsprechen. Die tatsächlich ermittelten Werte sind naturgemäß größer, weil die Trübung nur erkannt wird, wenn eine gewisse Menge Bleichromat in der Lösung abgeschieden ist. Aus den Versuchen mit 1, bezw. 0,2 cc haben sich für die Grenzkonzentration des Bleiions die Werte 1, bezw. $0{,}5\times10^{-9}$ ergeben. Die Differenz zwischen diesen Werten und $0{,}8\times10^{-12}$, nämlich 1, bezw. $0{,}5\times10^{-9}$ (da $0{,}8\times10^{-12}$ dagegen verschwindet) ergibt den Wert, der für die Erkennung des Bleiions als Bleichromat charakteristischen Eigenschaft, die man als „Wahrnehmbarkeit" oder „Sichtbarkeit"[7]) bezeichnen kann. Von den beiden Werten kommt der kleinere der Wirklichkeit wahrscheinlich näher als der größere.

Man ersieht aus diesen Darlegungen, daß bei so wenig löslichen Stoffen die kleinste Menge eines Bestandteiles, die noch nachgewiesen werden kann, durch die als Wahrnehmbarkeit bezeichnete Eigenschaft bestimmt wird. Bei abnehmender Schwerlöslichkeit kommt naturgemäß die Löslichkeit als bestimmende Größe für die Grenzkonzentration mehr zur Geltung, und wenn die Löslichkeit so groß ist, daß sie (unter Berücksichtigung eines Überschusses vom Fällungsmittel) ein Vielfaches von dem Wert der Sichtbarkeit ausmacht, wird der Wert der Grenzkonzentration im wesentlichen von der Löslichkeit abhängen. In solchen Fällen wird man daher aus derartigen Fällungsstudien zu ziemlich richtigen Werten für die Löslichkeit gelangen können, während man sich bei schwerer löslichen Stoffen größeren Irrtümern aussetzt, solange nicht über die Wahrnehmbarkeit verschiedener Stoffe weitere Unterlagen vorliegen. Über die Abhängigkeit der Wahrnehmbarkeit vom chemischen Charakter und den physikalischen Eigenschaften der Abscheidung im Verhältnis zu denen des Lösungsmittels lassen sich keinerlei Voraussagen machen. Es hat aber nach den Ver-

[6]) Ztschr. physikal. Chem., **89**, 294 (1915).

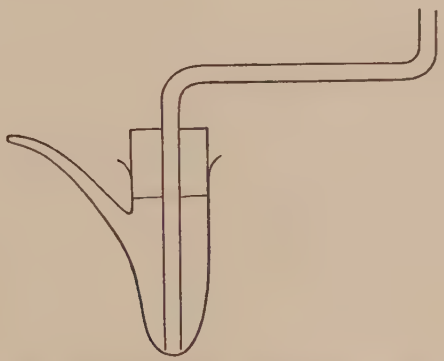
[7]) Von L. Guchmann ist dieser Wert auf andere Weise zu $1{,}6\times10^{-9}$ bestimmt worden. In Anbetracht der Kleinheit des Wertes kann die Übereinstimmung als ziemlich gut angesehen werden.

suchen von L. GUCHMANN den Anschein, daß die Unterschiede in den Werten der Wahrnehmbarkeit für die verschiedenen Stoffe nicht so groß und von der Größenordnung 10^{-7} bis 10^{-9} sind.

Mit Bezug auf das Kobalt-Nitroso-β-Naphthol ist der Schluß berechtigt, daß diesem Stoff eine sehr geringe Löslichkeit eigen ist, da sich für die Grenzkonzentration ein Wert ergibt, der von der Größenordnung der Sichtbarkeit ist, obwohl das Reagens in der mäßigen Konzentration von 0,0034molar zur Anwendung gelangt ist.

II. Nachweis von Borsäure mittels der Borsäureesterflamme.

In Verbindung mit den vorstehenden Versuchen ist noch eine ganz andere Erscheinung, nämlich das Brennen von Borsäuremethylester mit grüner Farbe, auf ihre Tragweite untersucht worden. Ich bin dabei im Hinblick auf die schöne und intensive Farb-



erscheinung bei makrochemischer Ausführung des Versuches[8]) von der Annahme ausgegangen, daß es möglich sein dürfte, auf einfache Weise ganz besonders kleine Mengen von Bor zu erkennen. Diese Erwartung hat sich allerdings nicht bestätigt. Vielmehr ist die Erkennung nur bis zu einer Menge von 0,06 μg gelungen. Man würde wahrscheinlich durch Verkleinerung der Dimensionen der benutzten Vorrichtung noch um ein oder zwei Zehnerpotenzen weiter kommen können. Doch würde dieses Ziel nur auf Kosten der Einfachheit der Ausführung erreicht und es würde doch nicht

[8]) W. BÖTTGER, Qualitative Analyse, 4. Aufl., S. 344.

so viel gewonnen werden, das heißt, man würde doch nicht zu so kleinen Mengen kommen, wie ich bei Aufnahme der Versuche erwartet habe.

Die schließlich angenommene Arbeitsweise beruht auf der Verwendung eines Gefäßchens von der beistehenden Gestalt, das in natürlicher Größe abgebildet ist. Von der Boraxlösung (0,001molar), welche also in 1 cc 0,043 mg Bor enthielt, wurden 0,5 cc unter Durchleiten von Luft und Einsetzen in ein kleines Wasserbad verdampft, was etwa 10 Minuten in Anspruch nahm. Zu dem Rückstand wurden 0,2 cc Methylalkohol und ein Tropfen konz. Schwefelsäure gegeben. Durch Einsetzen in ein auf 53 bis 63° gehaltenes Wasserbad wurde der Inhalt auf die geeignete Temperatur gebracht, alsdann ein langsamer Luftstrom (3 Blasen in der Sekunde) aus einer großen Flasche, in die man aus einer anderen etwa 1 m höher stehenden Flasche Wasser einfließen ließ, durch das Gefäß geleitet und das austretende Dampfluftgemisch gegen die Spitze einer Mikroflamme gerichtet. Durch geeignete Wahl der Austrittsöffnung kann erreicht werden, daß ein seitlich zur Mikroflamme mit schwach grüner Farbe brennendes Flämmchen von etwa 0,5 cm Länge entsteht. Zur besseren Erkennung der Farbe des Flämmchens wurde hinter der Vorrichtung ein Stück schwarze Pappe angebracht. Das Flämmchen zeigte etwa 6 Minuten lang die charakteristische Farbe, und da eine Zeitdauer von einer Sekunde völlig ausreichend ist, um die Beobachtung zu machen, können somit 0,06 μg Bor auf die angegebene Weise erkannt werden.

Diese Arbeitsweise führt somit längst nicht so weit wie das schon vor langer Zeit von F. Emich[9]) angegebene Verfahren auf Grund der Färbung von Gespinstfaser, die mit Curcumalösung imprägniert ist. Damit kommt man zu Mengen, die 600mal so klein sind, das heißt es gelingt noch, 0,0001 μg Bor zu erkennen.

Frl. Dr. Schall möchte ich auch an dieser Stelle für ihre hingebende Mitarbeit meinen wärmsten Dank aussprechen.

[9]) Ann. d. Chem., **351**, 430 (1907).

Über eine neue Mikrowaage mit proportionalen Ausschlägen und Dämpfung der Schwingungen.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **Julius Donau.**

Aus dem Institut für Biochemie u. Mikrobiologie der Techn. Hochschule in Graz.

(Eingelangt am 20. Mai 1930.)

Mit den bisher zu mikrochemischen Versuchen öfter verwendeten Nernstwaagen waren verschiedene Unannehmlichkeiten verbunden, unter denen die Unproportionalität der Ausschläge, das langsame Zurruhekommen des Balkens und die unbequeme Austarierungsart sich besonders fühlbar machten.

Nach längerem Bemühen ist es mir gelungen, eine Waage herzustellen, bei welcher die genannten Übelstände fast ausgeschaltet sind[1]).

Die im nachfolgenden kurz beschriebene Waage hat praktisch vollkommen proportionale Ausschläge, sehr rasche Beruhigung des Balkens und gestattet, da man die Belastung innerhalb verhältnismäßig weiter Grenzen verändern kann, ein schnelles Austarieren der Wägeschälchen.

Beschreibung der Waage.

Die Waage ist doppelarmig. Der Balken ist wie bei der alten Nernstwaage fix aufgehängt. An den beiden Balkenenden ist eine verschiebbare und mittels feinen Schrauben fixierbare Aufhänge-

[1]) Eine ausführliche Mitteilung über diese Waage mit den entsprechenden Belegen über die Genauigkeit und Verwendbarkeit der Waage wird in einem der nächsten Hefte der „Mikrochemie" erscheinen.

vorrichtung A (Abb. 1) für die beiden Waagschälchen S angebracht. Der Zeiger 2 ist in seinem unteren Teil mit einem sehr dünnen Glimmerscheibchen versehen, welches in einer Metallhülse D mit Schlitzöffnungen schwingen kann. Durch diese Luftdämp-

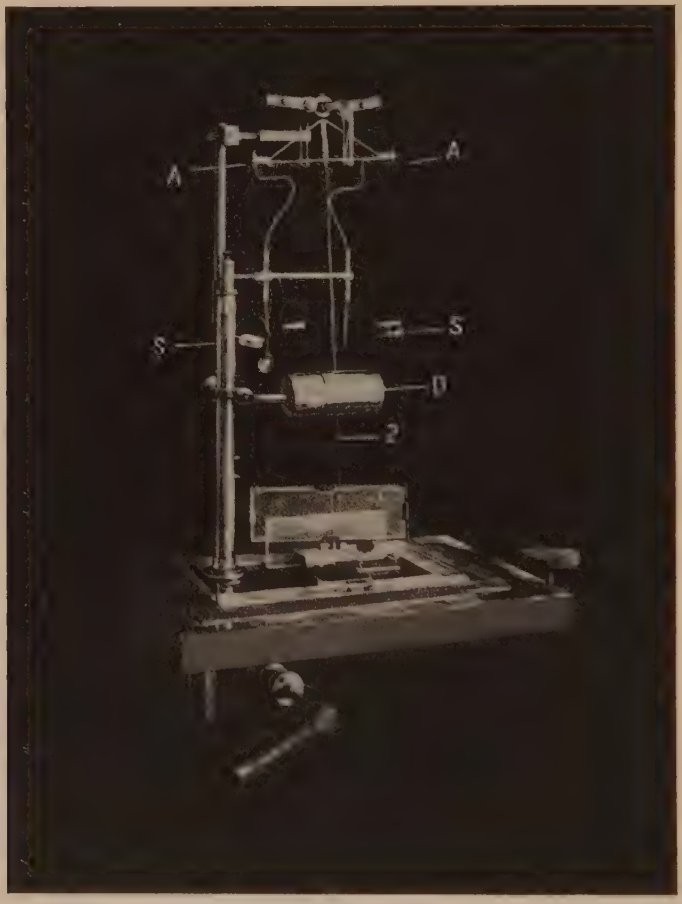


Abb. 1. 1/3 der nat. Größe.

fung kommt der Zeiger in wenigen Sekunden zur Ruhe. Hinter der durchsichtigen Skala ist ein Spiegel angebracht. Zur Ablesung der Zeigerstellung dient das Zeiss'sche Ablesemikroskop für Nernstwagen (vgl. Emich, Beiträge zur quantitativen Mikroana-

lyse, Monatshefte für Chemie 1915). Der Waagebalken und Zeiger bestehen aus Magnalium.

Die Proportionalität der Ausschläge wird durch entsprechende Einstellung der Aufhängevorrichtung erreicht. Die Empfindlichkeit der Waage ist nämlich in den verschiedenen Skalenbereichen zunächst meist ungleich. Diese Ungleichheit tritt bei Wägungen mit verschieden schweren Schälchen besonders stark hervor.

Zur Erzielung einer annähernd gleichen Empfindlichkeit innerhalb des ganzen Skalenbereiches und auch bei verschiedenen Belastungen wägt man ein und denselben Draht einmal auf einem Platinfolienschälchen von etwa 100 mg Gewicht, dann wieder auf einem, das etwa 300 mg wiegt. Die Waage zeigt nun bei der größeren Belastung eine größere oder geringere Empfindlichkeit im Vergleich zur kleineren Belastung, je nach der Stellung der Aufhängevorrichtungen A in bezug auf den Schwerpunkt des Systems. Durch vorsichtiges Heben oder Senken der ersteren resultiert nach einigen Versuchen eine fast gleichmäßige Empfindlichkeit. So wog ein Draht bei einem Taragewicht von zirka 100 mg 85,6 Teilstriche und bei einem Taragewicht von zirka 300 mg 76,75 Teilstriche; die Aufhängevorrichtungen waren demnach zu tief, denn die Empfindlichkeit wurde bei zunehmender Belastung geringer. Nach einigen Versuchen aber wog der Draht bei der größeren Belastung 91,03 und bei der kleineren 91,06 also fast gleichviel, wenn man die Ablesefehler in Betracht zieht. Hierdurch hat man nun auch eine weitgehende Proportionalität innerhalb des Skalenbereiches erzielt, so daß ein Anlegen von Korrektionskurven oder -tabellen, wie dies bei der Nernstwaage nötig war, entfällt. Außerdem waren diese bei der Nernstwaage üblichen Korrektionsmethoden schon durch die Art ihrer Herstellung ungenau, da die Ausschläge der kleinen Einzelgewichte, die man zur Herstellung der Kurven brauchte, eigentlich nicht richtig waren, sondern auch schon einer Korrektur bedurft hätten, die man aber nicht mehr ermitteln konnte. Es ergaben sich daher bei den Nernstwaagen oft Ablesefehler bis zu 0,2%.

Die Wägungen mit der neuen Waage erfolgen im allgemeinen in der gleichen Weise wie bei den bisherigen Nernstwaagen. Nur ist das Austarieren weit einfacher.

Um auch Wägungen vornehmen zu können, deren Größe über

den Bereich der Skala hinausgehen, bedient man sich eines, gegebenenfalls (für 3, 4 Skalenbereiche) mehrerer Drähte von bekanntem Gewicht in Skalenteilen, die auf das Gewichtsschälchen aufgelegt werden und deren Skalenwert bei der Wägung wie ein Gewicht in Anrechnung gebracht wird.

Was die Empfindlichkeit der Waage anbelangt, so läßt sich diese innerhalb weiter Grenzen variieren. Man braucht bloß das Glimmerscheibchen der Dämpfung höher oder tiefer setzen oder Selen an den Zeiger kleben, um den Schwerpunkt zu heben, respektive zu senken. Im allgemeinen genügt eine Empfindlichkeit von etwa 0,05 mg pro Skalenstrich. Da man mit dem Okularmikrometer noch Zwanzigstel eines Teilstriches messen und die Hälfte eines solchen Teiles noch schätzen kann, so wird man die Wägungen etwa auf ± 1 tausendstel Milligramm genau angeben können.

Die Belastungsfähigkeit der Waage ist keine bedeutende. Für die meisten Zwecke der anorganischen Mikroanalyse genügt die Möglichkeit, ein Schälchen von 500 mg austarieren zu können. Die Schälchen aus Platinfolie, ebenso die Fällungs- und Filterschälchen[2]) wiegen kaum 250 mg.

Durch die Dämpfung steht der Zeiger in fünf bis 10 Sekunden, je nach der Belastung, während die Nernstwaagen erst nach 2 bis 5 Minuten eine Ablesung bei ruhendem Zeiger zuließen.

Die neue Waage wurde zum Großteil im Laboratorium für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule in Graz gebaut, sodann mit Unterstützung der Akademie der Wissenschaften in einem Privatlaboratorium weiter ausgeführt und schließlich im Laboratorium des Institutes für Biochemie und Mikrobiologie der Technischen Hochschule Graz fertiggestellt.

[2]) Monatshefte f. Chemie, **34**, p. 556 (1913).

Über Vakuummikrosublimation synthetischer Arzneistoffe.

Von **R. Eder** und **W. Haas.**

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich.

(Eingelangt am 2. April 1930.)

Einleitung.

Den Hauptteil der qualitativen Mikroanalyse bildet immer noch die von BEHRENS begründete Methode der Kristallfällungen auf dem Objektträger. In ein Tröpfchen einer Lösung der zu untersuchenden Substanz wird ein Körnchen einer Reagenzsubstanz oder eine Spur einer Reagenzlösung gebracht und die entstehende Kristallfällung beobachtet. Diese Reaktionsprodukte können zur Bestätigung ihrer Identität weiterhin physikalisch und chemisch untersucht werden. Es können kristalloptische Prüfungen vorgenommen werden (Auslöschungsschiefe, Bestimmung der Brechungsexponenten usw.) oder man kann nach Absaugen der Lösung andere Reagenzien zusetzen und neue chemische Umwandlungsprodukte herstellen.

Neben dieser Hauptmethode sind in neuerer Zeit noch andere Verfahren der qualitativen Mikroanalyse ausgearbeitet und schon mannigfach erprobt worden. Unter diesen spielt die Mikrosublimation eine wichtige Rolle. Sie ist bereits zur Untersuchung vieler fester organischer Substanzen herangezogen worden und liefert verschiedene Erkennungsmerkmale für die Identifizierung solcher Stoffe. Es lassen sich bei den einzelnen Substanzen hinsichtlich Sublimationstemperatur und Form der Sublimate vielfach deutliche Unterschiede feststellen. Die einen Stoffe geben keine kristallinischen Sublimate, sondern nur Tröpfchen, während andere gut

ausgebildete Kristalle liefern, die durch ihren Habitus und mittels physikalischer und chemischer Methoden (Schmelzpunkt, kristalloptisches Verhalten, mikrochemische Reaktionen) identifiziert werden können.

Die Vorteile der Mikrosublimationsmethode gegenüber anderen mikroanalytischen Verfahren kann man folgendermaßen kurz zusammenfassen:

1. Die Sublimation ist in vielen Fällen ein vorzügliches Reinigungs- und Isolierungsverfahren, welches ökonomischer und praktischer ist als die Methode des Umkristallisierens.

2. Sie liefert trockene, oft gut ausgebildete Kristalle, die sich für die weitere direkte Untersuchung mittels physikalischer oder chemischer Methoden hervorragend eignen. Optische Untersuchungen, z. B. die Bestimmung der Brechungsindizes, lassen sich hier viel leichter durchführen als bei Kristallfällungen aus Lösungen, die zuerst von der Mutterlauge befreit, gereinigt und getrocknet werden müssen.

Dem Prinzip der Ökonomie, das in der Mikrochemie eine so bedeutende Rolle spielt, entspricht somit das Mikrosublimationsverfahren in weitgehendem Maße. Die Methode ist auch gut geeignet zur Vorbereitung der Substanz für die kristalloptischen Untersuchungen, für welche (ausgenommen bei der Bestimmung der Brechungsindizes) ebenfalls nur mit minimalstem Substanzverbrauch gerechnet zu werden braucht.

Weil nun die Mikrosublimation, wie auch die Anwendung kristalloptischer Untersuchungsmethoden unseres Erachtens noch nicht in dem Maße in der Mikrochemie und speziell in der angewandten mikrochemischen Analyse zur Verwendung kommen, wie sie es verdienen, schien es uns zweckmäßig, diese beiden Verfahren an einer Anzahl organischer Stoffe einläßlicher durchzuarbeiten. Wir wählten für diesen Zweck eine Anzahl synthetischer Arzneistoffe aus der Gruppe der Lokalanaesthetica, Narcotica, Sedativa und Antipyretica.

Die Gruppe der Alkaloide ist mikrochemisch und kristalloptisch zum Teil schon nach verschiedenen Seiten bearbeitet worden. Bei synthetischen Arzneimitteln ist das weniger der Fall. Auch fehlt es gerade hier in vielen Fällen an charakteristischen chemischen Reaktionen, und doch ist es für die toxikologische oder pharma-

zeutisch praktische Analyse außerordentlich wichtig, kleine Mengen dieser Stoffe nachweisen zu können.

Bei unseren Untersuchungen suchten wir vor allem über folgende Fragen Klarheit zu erlangen:

1. Ist es möglich, bei diesen Substanzen Sublimate von charakteristischem Habitus zu erhalten?

2. Können aus dem Verhalten dieser Körper bei der Sublimation Erkennungsmerkmale für die einzelnen Substanzen abgeleitet werden?

3. Ist es möglich, durch kristalloptische Untersuchungen der Sublimate die vorliegenden Substanzen zu identifizieren?

Was die Frage eines einigermaßen gleichbleibenden Kristallhabitus anbetrifft, so zeigten uns schon orientierende Versuche, daß die Ergebnisse der Mikrosublimation weitgehend von der gewählten Methode abhingen. Verschiedene Methoden liefern im allgemeinen recht verschiedene Sublimate. So ergab beispielsweise Luminal, im Vakuumapparat von EDER sublimiert, Kristallblättchen, die zu Aggregaten vereinigt waren, während bei der Sublimation auf der Asbestplatte nach TUNMANN vorwiegend Tröpfchen erhalten wurden. Es ist daher nötig, nach einem bestimmten, zweckmäßig gewählten Mikrosublimationsverfahren zu arbeiten und dieses Verfahren genau anzugeben, wenn vermieden werden soll, daß bei weiteren Untersuchungen immer neue Habitusbilder beschrieben werden. Schon BEHRENS schrieb in seinem Lehrbuch, daß bei der Sublimation ein und desselben Körpers oft so weitgehend verschiedene Formen erhalten würden, daß der Form als Diagnostikum kein großer Wert beigelegt werden könne. Der Grund dieser Beobachtung dürfte darin zu suchen sein, daß man oft mit ungeeigneten und zu wenig genau definierten Methoden Sublimate herstellt. Aus nachfolgend dargelegten Gründen entschieden wir uns bei unseren Untersuchungen für die Benützung des EDERschen Sublimatverfahrens.

Man erhält mit dieser Methode bei den meisten der untersuchten Substanzen Sublimate von charakteristischem Habitus. Sie gestattet auch, aus dem Verhalten der Körper bei der Sublimation Erkennungsmerkmale für die einzelnen Substanzen abzuleiten. Und endlich zeigte sich bei der Anwendung kristalloptischer Methoden, daß diese Sublimate sich auch mehrheitlich gut eigneten

zu Untersuchungen im gewöhnlichen und polarisierten Licht, und daß sich mit Hilfe dieser Methoden wertvolle Kriterien zur Identifizierung der Substanzen gewinnen lassen.

1. Neuere Mikrosublimationsapparate und Wahl des Verfahrens.

Sublimationsapparate für präparative Zwecke, die erlauben, bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck zu sublimieren, sind bis zum heutigen Tage in großer Zahl ausgebildet worden[1]).

Für mikroanalytische Zwecke, zum Nachweis und zur Identifizierung von Stoffen, ist die Sublimation zuerst 1865 von HELWIG und nach ihm von GUY, WADDINGTON, WYNTER BLYTH, SCHUNK & RÖMER, H. BEHRENS, KLEY, NESTLER, TUNMANN und anderen benützt worden[2]).

Die kleinpräparativen Sublimationsapparate, die für die Isolierung und Reinigung kleinerer Substanzmengen im Laboratorium oft ausgezeichnete Dienste leisten, wie z. B. die Apparate von KEMPF und von DIEPOLDER, sind wegen ihrer Dimensionierung für mikroanalytische Zwecke meist nicht geeignet: ferner auch, weil sie eine direkte Untersuchung der Sublimate unter dem Mikroskop nicht ermöglichen. Die Sublimate schlagen sich hier an zum Teil ziemlich ausgedehnten Flächen der Apparaturwände nieder und müßten für mikroskopische Untersuchungen abgekratzt werden. Die von den oben genannten Autoren benützten ersten Mikrosublimationsapparate für mikroanalytische Zwecke waren äußerst einfach. Ihr Hauptmangel besteht darin, daß die Erhitzung der Substanz eine viel zu unvorsichtige und rohe ist und daß die Temperatur nicht gemessen werden kann.

Bei vorsichtigem Arbeiten und geeigneter Handhabung erzielt man jedoch selbst mit diesen einfachen Vorrichtungen bei leicht sublimierenden und nicht sehr temperaturempfindlichen Substanzen oft ganz gute Sublimate. Die heute noch vielerorts übliche Methode TUNMANNS, bei der die Substanz einfach zwischen zwei Ob-

[1]) Siehe HOUBEN, Die Methoden der organ. Chemie, 3. Aufl., 1. Bd., 1925, S. 677 ff.

[2]) Siehe R. EDER, Über die Mikrosublimation im luftverdünnten Raum. Dissertation, Zürich, E. T. H., 1912. (Sonderabdruck aus der Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich, Jahrg. 57, 1912.)

jektträgern auf einer Asbestplatte sublimiert wird, gehört zu diesen einfachen Vorrichtungen.

Ein weiterer Fortschritt in der Mikrosublimationstechnik wurde erzielt durch den Mikrosublimationsapparat von EDER[3]), der als erster die Vorteile des luftverdünnten Raumes für die Sublimation ausnützte. Der Apparat wird gewöhnlich bei einem Minderdruck von 7 bis 15 mm (Wasserstrahlpumpenvakuum) benützt, kann aber auch für Sublimationen in höherem Vakuum Verwendung finden.

Seit der Einführung dieses Apparats sind noch weitere Vorrichtungen beschrieben worden, die teils Verbesserungen, teils Verschlechterungen bedeuten. Es sei hier eine kurze Beschreibung der heute für mikroanalytische Arbeiten hauptsächlich empfohlenen Sublimationsapparate gegeben und auf ihre Vor- und Nachteile hingewiesen:

1. Methode TUNMANN[4]): Die Substanz wird auf einem Stück eines Objektträgers ausgebreitet, der auf einer Asbestplatte liegt, welche von unten durch eine Spirituslampe erhitzt wird. Das Sublimat sammelt sich auf einem zweiten Objektträger, der in der Weise über dem Glasstückchen angebracht ist, daß er mit dem einen Ende auf der Asbestplatte aufliegt, während das andere auf einem 3 bis 4 mm hohen Stückchen Holz, Glas oder Asbestkarton ruht, so daß ein Sublimationsraum von 0,5 bis 1,5 mm Höhe entsteht. (Der erste Objektträger kann auch durch ein Blechstück von der Größe eines Objektträgers ersetzt werden, welches am einen schmalen Ende einen zirka 3 mm hohen umgebogenen Rand besitzt, der als Auflage für den zweiten Objektträger dient.) Durch rasches Wechseln des zweiten Objektträgers während des Sublimationsprozesses können nacheinander mehrere Sublimate erhalten werden.

Die Methode ist heute noch sehr gebräuchlich. Sie verlangt, wenn sie einigermaßen befriedigende Resultate liefern soll, eine geschickte Hand und vorsichtiges Arbeiten. Um den Nachteil zu beheben, den diese Vorrichtung mit allen primitiven Sublimationsapparaten teilt, daß sie eine Temperaturmessung nicht ge-

[3]) Siehe R. EDER, Über die Mikrosublimation im luftverdünnten Raum. Dissertation, Zürich, E. T. H., 1912.

[4]) O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie, Berlin 1913, S. 25 ff.

stattet, hat TUNMANN später eine Asbestschachtel eingeführt, in welche seitlich ein Thermometer und oben ein kleines Glasnäpfchen mit der Substanz eingesetzt ist. Die Schachtel wird von unten mit der Spiritusflamme erhitzt und das Sublimat an einem schräg über das Näpfchen gelegten Objektträger aufgefangen. Diese Vorrichtung hat sich indessen nicht sehr eingeführt.

2. Methode EDER[5]): Diese Methode nützt zum erstenmal die Vorteile des luftverdünnten Raumes für die Mikrosublimation aus. Ein aus Jenaerglas gefertigtes, zirka 2 cm weites Rohr ist am einen Ende durch einen ebenen Boden verschlossen, dessen zentraler Teil in ein zirka 1 cm langes und zirka 5 mm weites Näpfchen ausgezogen ist, das zur Aufnahme der Substanz dient und in ein Schwefelsäure- oder Ölbad eingetaucht wird. Unmittelbar über dem Näpfchen wird ein rundes Deckglas von 18 mm Durchmesser aufgelegt, das dazu dient, das Sublimat aufzunehmen. Das Rohr wird oben durch einen durchbohrten, mit Glasrohr versehenen Gummistopfen verschlossen, durch eine Wasserstrahlpumpe evakuiert und durch Zwischenschaltung eines Manometers der Druck gemessen. Das Bad wird durch einen Mikrobrenner erwärmt und die Badtemperatur durch ein Thermometer gemessen. Die Vorrichtung ist die denkbar einfachste und hat neben der Verwendung des Vakuums den Vorteil, daß Temperatur und Druck genau registriert werden können und daß die Temperatur des Bades innerhalb kleiner Schwankungen leicht konstant gehalten werden kann. Zudem arbeitet die Methode sehr ökonomisch, weil sich, wenn Überhitzung der Substanz vermieden wird, praktisch das gesamte Sublimat auf dem Deckglas ansammelt.

3. Modifikation des EDER'schen Apparats nach KLEIN und WERNER[6]): Dieser Apparat wurde zu dem Zwecke konstruiert, eine Kühlung im EDER'schen Apparat anzubringen und dadurch Substanzverluste, die durch Vorbeisublimieren am Deckglas oder durch ein Wiederfortsublimieren des Sublimats vom Deckglas bei unvorsichtigem Erhitzen entstehen könnten, zu verhindern. Die Apparatur besteht aus einem Mantel und einem Kühler. Der Mantel wird durch eine Wasserstrahlpumpe evakuiert

[5]) loco cit.

[6]) O. WERNER, Mikrochemie, I. 33 (1923) und G. KLEIN und O. WERNER, Ztschr. physiol. Chem., **143**, 143 (1925).

und enthält in einem unten ausgezogenen Näpfchen die zu sublimierende Substanz. Eingeschliffen in den Mantel ist der Kühler, der je nach Bedarf mit fließendem Kühlwasser beschickt werden kann. Es sind drei Fälle von Kühlung berücksichtigt.. Wenn man mit „Totalkühlung" arbeitet, wird das zur Aufnahme des Sublimats bestimmte runde Deckgläschen mit einem Tropfen Wasser oder Glyzerin an die plane, untere Kühlerfläche angeklebt und Wasser durch den Kühler fließen gelassen. Das Näpfchen wird mit geglühtem Sand oder mit Eisenfeilspänen gefüllt. Auf diesen kommt ein kleines Schälchen mit der Substanz. Abstand vom Deckgläschen 4 bis 5 mm. Bei der Paraffinöl- und der Distanzkühlung wird das Ankleben des Deckglases vermieden und das Deckglas nur über das Näpfchen gelegt, welches die zu sublimierende Substanz enthält. Zwischen Kühler und Deckglas wird entweder ein mit Paraffinöl getränktes Wattebäuschchen gelegt („Paraffinölkühlung"), oder es wird ein freier Luftraum gelassen („Distanzkühlung"). Die Erwärmung der Substanz geschieht durch ein Sandbad.

Eine ähnliche Vorrichtung wie die beschriebene Modifikation des Eder'schen Apparats von Klein und Werner wurde übrigens seinerzeit bereits von Eder[7]) angegeben und benützt. Sie hatte den Zweck, zu beobachten, ob bei erhöhter Kondensationstemperatur der Dämpfe (durch Vorwärmen des Deckglases) bessere Sublimate zu erhalten seien. Zu diesem Zwecke hat Eder in einer Modifikation seines einfachen Sublimationsapparates das zum Auffangen des Sublimats bestimmte Deckglas mit einem Tropfen Paraffinöl an den flachen Boden eines Glaszylinders angeklebt, der mit Paraffinöl beschickt war. Das Paraffinöl (und damit auch das Deckgläschen) wurden während der Sublimation durch eine elektrische Widerstandsheizung auf höhere Temperaturen erwärmt.

4. Methode Kempf mit elektrischer Heizung[8]): Auf eine vernickelte Messingplatte von 1 cm Dicke wird die Substanz in dünner Schicht aufgetragen und auf die Platte ein mit Ausschnitt versehenes, 0,3 mm dickes Asbestpapier gelegt, auf

[7]) loc. cit., S. 106.

[8]) R. Kempf, Über ein neues Verfahren der Mikrosublimation. Ztschr. analyt. Chem., **62**, 284 (1923). — Vgl. auch Houben, Die Methoden der organ. Chemie, 3. Aufl., 1. Bd., S. 700 ff.

welches der zum Auffangen des Sublimates bestimmte Objektträger zu liegen kommt. Die Höhe der Sublimationskammer und die den Dämpfen zugemutete Steighöhe sind also bei dieser Apparatur außerordentlich klein. Auf dem Objektträger kann eine Kühlvorrichtung angebracht werden. Sowohl die Sublimationstemperatur wie auch die des Kühlwassers sind meßbar. Als Wärmequelle dient eine elektrische Widerstandsheizung mit automatischer Temperaturregulierungsvorrichtung, welche gestattet, die Temperatur innerhalb eines Grades konstant zu halten, so daß exakte Dauerversuche bei konstanter Temperatur ausgeführt werden können, ohne daß dabei eine besondere Beaufsichtigung notwendig ist. Die Dauer der Sublimation betrug bei den von KEMPF ausgeführten Versuchen 20 bis 45 Stunden, bei den von MAYRHOFER im KEMPFschen Apparat ausgeführten Versuchen 5 bis 10 Stunden[9]).

Durch Einstellen unter eine Vakuumglocke kann mit dem Apparat auch im luftverdünnten Raum gearbeitet werden, wobei allerdings sorgfältig darauf zu achten sein wird, daß keine Verstäubung der zu sublimierenden Substanz auf den oberen Objektträger stattfindet.

5. Vorrichtung zur gleichzeitigen Bestimmung von Schmelzpunkt und Sublimationstemperatur nach MAYRHOFER[10]): Der Apparat besteht im wesentlichen aus einem massiven Eisenblock, der einen äußeren und einen inneren Glasmantel enthält, die eine heizbare Luftkammer einschließen. Im Deckel des inneren Glaszylinders befinden sich zwei Öffnungen, von denen die eine als Sublimationsraum, die andere zur Einführung des Thermometers dient. Die Vorrichtung gestattet, den Schmelzpunkt und die Sublimationstemperatur nebeneinander zu bestimmen. Der Apparat arbeitet ohne Vakuum. Da die Versuchsbedingungen bei dieser Art der Schmelzpunktbestimmung etwas andere sind als bei der Schmelzpunktbestimmung im Kapillarröhrchen, muß der Apparat zuerst geeicht werden mit Substanzen, deren Schmelzpunkte in einem anderen Schmelzpunktapparat bestimmt wurden, um die richtige Lage des Thermometers zu ermitteln. Schwierigkeiten hinsichtlich Beob-

[9]) Pharm. Monatsh., 5, 83 (1926).

[10]) A. MAYRHOFER, Mikrochemie der Arzneimittel u. Gifte. 1928, S. 17.

achtung des Schmelzpunktes können auftreten bei Substanzen, die bereits unterhalb des Schmelzpunktes zu sublimieren beginnen.

Dieses sind die in den neueren Lehrbüchern der Mikrochemie hauptsächlich angeführten Mikrosublimationsmethoden.

Bei der Prüfung der Frage, welche Apparatur für unsere Versuche mit synthetischen Arzneistoffen zu wählen sei, war vor allem zu entscheiden, ob bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum sublimiert werden sollte. Wie schon mehrere Autoren[11]) dargelegt haben, spielt der äußere Druck bei der Sublimation eine große Rolle. Die Sublimationsgeschwindigkeit ist direkt proportional dem Dampfdruck der Substanz und angenähert umgekehrt proportional dem äußeren Druck. Es kann daher im luftverdünnten Raum bei tieferer Temperatur mit ebenso großer oder größerer Geschwindigkeit als unter gewöhnlichem Druck sublimiert werden, wodurch Zersetzung bei vielen Substanzen viel besser vermieden werden kann. Bei solchen Vorteilen der Vakuumsublimation erschien sowohl die Methode Tunmann wie auch die Methode Mayrhofer, die beide ohne Vakuum arbeiten, für unsere Zwecke nicht geeignet.

Eine weitere Frage ging nach der Dauer der Sublimation. Die Mikrosublimationsmethode von Kempf verwertet die schon von Eder[12]) gemachte Beobachtung, daß um so schöner ausgebildete Kristalle in den Sublimaten erhalten werden, je langsamer man sublimiert. Kempf suchte nun bei möglichst niederer Temperatur Sublimate herzustellen, bei Temperaturen, bei denen der Dampfdruck und die Sublimationsgeschwindigkeit noch sehr klein sind. Das gelingt natürlich nur, wenn die Sublimationsdauer stark verlängert wird. Diese beträgt bei der Kempf'schen Methode in der Regel viele Stunden, ja bis zu zwei Tage. Die Konstanthaltung der Temperatur innerhalb von 1° ohne besondere Beaufsichtigung ist dabei sicher ein wesentlicher Vorteil. Ebenso dürfte die geringe Steighöhe der Dämpfe (0,3 mm), wie sie der Kempf-sche Apparat vorsieht, bei der Sublimation schwerflüchtiger Substanzen nur vorteilhaft sein. Für unsere Untersuchungen war es jedoch wünschenswert, in viel kürzerer Zeit gut ausgebildete kristallinische Sublimate herzustellen, weil für gewisse kristall-

[11]) Siehe Houben, Die Methoden der organ. Chemie, 3. Aufl., 1 Bd., S. 666 bis 667.

[12]) loco cit., S. 113—114.

optische Bestimmungen (z. B. Brechungsindizes) eine ganze Anzahl Sublimate ein und derselben Substanz hergestellt werden mußten. Zuletzt sei noch darauf hingewiesen, daß der KEMPF'sche Apparat im Vergleich zu dem einfachen Apparat von EDER ganz bedeutend kostspieliger ist.

Die Modifikation des EDER'schen Apparates nach WERNER-KLEIN scheint auf den ersten Blick eine Verbesserung darzustellen, zeigt aber bei genauerer Betrachtung auch Nachteile gegenüber dem EDER'schen Apparat. Vor allem dürfte die Erwärmung durch ein Sandbad oder feine Eisenfeile, wenn auch Sublimationstemperaturen bestimmt werden sollen, viel weniger zu empfehlen sein als die Verwendung eines Öl- oder Schwefelsäurebades. Der Apparat von WERNER-KLEIN enthält ferner eine Kühlvorrichtung für das Deckglas, an welches ansublimiert wird. Diese wird hier empfohlen, um Substanzverluste zu vermeiden. Nun sind aber solche Verluste, wenn vorsichtig erhitzt wird, im EDER'schen Apparat so gering, daß sie praktisch gar nicht ins Gewicht fallen. EDER hat beispielsweise[13]) in seinem Apparat noch mit 0.001 mg Morphin ein gutes Sublimat erhalten. Dann muß ferner in Betracht gezogen werden, daß eine K ü h l u n g im allgemeinen auf die Ausbildung der Kristalle im Sublimat keinen günstigen Einfluß hat. So sagt MAYRHOFER[14]): „Diese Art der Kühlung (Totalkühlung) wirkt zwar sehr energisch und verhindert Substanzverluste, liefert aber häufig nicht gut ausgebildete kleinkristallinische Beschläge." Auch KEMPF[15]) bestätigt, daß ein Kühler sich erübrigt, wenn man bei höheren Temperaturen sublimiere und es auf ein absolut quantitatives Auffangen der Sublimate weniger ankomme als auf die Gewinnung schön ausgebildeter Kristallformen[16]). Für unsere kristalloptischen Untersuchungen mußte aber versucht werden, mit geringen Mengen Substanz möglichst gut ausgebildete Kristalle zu erzielen. In der KLEIN-WERNER-

[13]) R. EDER, loc. cit., S. 24.

[14]) A. MAYRHOFER, Mikrochemie der Arzneimittel u. Gifte. II. T., 1928, S. 13, 14.

[15]) HOUBEN, Die Methoden der organ. Chemie, 3. Aufl., 1. Bd., S. 701.

[16]) Um so unverständlicher ist es, daß KEMPF beim EDER'schen Sublimationsapparat das Fehlen einer Kühlvorrichtung des Kondensationsortes als einen schwerwiegenden Mangel bezeichnet.

schen Vorrichtung scheint ferner das Einlegen eines mit Paraffinöl getränkten Wattebäuschchens sowie das Ankleben des Deckglases für rasches Arbeiten nicht gerade fördernd zu sein; es besteht auch die Gefahr, daß die untere Deckglasseite, an welche sublimiert werden soll, durch das Paraffinöl verunreinigt wird.

Aus all diesen Gründen heraus wurde für die folgenden Untersuchungen der unveränderte EDER'sche Apparat ohne Innenthermometer gewählt.

Die mit Innenthermometer versehene Modifikation des Apparats wurde von EDER nur zu dem Zwecke verwendet, die Temperatur des Deckgläschens, an welches ansublimiert wird, approximativ festzustellen. Mit Hilfe der in der Originalarbeit angegebenen Tabelle kann aus den am Innenthermometer abgelesenen Temperaturen jederzeit die Blättchentemperatur geschätzt werden. Für gewöhnliche praktische Untersuchungen ist dagegen der einfache Apparat ohne Messung der Blättchentemperatur genügend.

Der Apparat ist billig, klein, einfach in der Handhabung, gibt noch von kleinen Substanzmengen (Bruchteile von Milligrammen) bei relativ niedrigen Temperaturen rasch Sublimate, die bei den von uns untersuchten Substanzen meist so gut ausgebildet waren, daß sie nach verschiedenen Methoden kristalloptisch untersucht werden konnten. Die Temperatur kann auch konstant gehalten werden während der Dauer eines Sublimationsversuches, wenn das gewünscht wird.

Wenn es wünschenswert scheint, die Steighöhe der Dämpfe in einfacher Weise zu verringern, so ist dies durch Verkürzung des Näpfchens leicht zu erreichen. Ebenso kann man dem verschiedenen Verhalten der Substanzen bei der Sublimation Rechnung tragen durch verschieden tiefes Einsenken des Näpfchens in das Bad.

Durch beide Maßnahmen kann auch die Temperatur des Deckgläschens, an welches ansublimiert wird, verändert und damit auch das Temperaturgefälle zwischen verdampfender Substanz und Kondensationsort der Dämpfe vergrößert oder verkleinert werden. Wie schon KEMPF ausgeführt hat, genügen je nach dem flacheren oder steileren Verlauf der Tensionskurve der zu sublimierenden Substanz mehr oder weniger minimale Temperaturunterschiede, um schön kristallisierte Sublimate zu erhalten.

Die Verdampfungsoberfläche ist bei den kleinen Substanzmengen, für welche der Apparat berechnet ist, hinreichend groß, und hat auch wieder den Vorteil, daß das Sublimat bei sehr kleinen Substanzmengen sich auf einer kleinen zentralen Partie des Deckgläschens ansammelt, statt über eine größere Fläche zerstreut zu werden. Daß das Arbeiten mit Deckgläschen unbequem und zeitraubend sei, wie KEMPF behauptet, wird von mit mikroskopischen Arbeiten Vertrauten kaum bestätigt werden.

II. Ausführung der Sublimation im Eder'schen Mikrosublimationsapparat.

Unsere Versuche wurden sämtlich mit demselben Apparat bei einem Druck von 8 bis 12 mm in folgender Weise ausgeführt. Mit der vorgeschriebenen kleinen Flamme wurde das Bad langsam und vorsichtig erwärmt und der Vorgang von 10 zu 10° Temperatur unterbrochen, das Deckglas herausgenommen und mit der schwachen Vergrößerung unter dem Mikroskop betrachtet. Diejenige Temperatur, bei der ein erster Anflug von einem Sublimat beobachtet werden konnte, wurde als Sublimationsanfangstemperatur bezeichnet. Bei dieser Temperatur wurde dann die Sublimation gewöhnlich längere Zeit (im Maximum 1 Stunde) fortgesetzt. Dabei zeigte sich, daß schon hier gute Sublimate entstanden, wenn genügend lang sublimiert wurde. Die Kristalle wachsen aber unter diesen Bedingungen relativ sehr langsam, wenn auch ihre Umrisse zuweilen recht scharf werden. Deshalb wurde die Badtemperatur dann weiter um 10 bis 20° über die Sublimationsanfangstemperatur erhöht. Verlief die Sublimation auch bei dieser Temperatur noch relativ recht langsam, so wurde die Erwärmung weiter gesteigert, bis bei 5 bis 10 Minuten dauernder Sublimation ein Sublimat von hinreichender Dichte und meist guter Ausbildung der Kristalle erhalten wurde. In dieser Weise wurde in Intervallen von zirka 20° je 10 Minuten sublimiert, das Deckglas jeweilen zwischendurch herausgenommen, unter dem Mikroskop betrachtet und eventuell ausgewechselt. Diejenige Temperatur, bei deren Innehaltung binnen 5 bis 10 Minuten (oft auch in noch kürzerer Zeit) ein von bloßem Auge deutlich sichtbares und für die weitere Untersuchung geeignetes Sublimat entstand, wurde als günstige Sublimations-

temperatur betrachtet. Es wurde oft auch versucht, bei noch höheren Temperaturen, z. B. in der Nähe des Schmelzpunktes, zu sublimieren. Dabei zeigte sich, daß bei diesen Temperaturen oft viel größere, oft aber auch verkrümmte Formen im Sublimat auftraten, die gegenüber den bei niederer Temperatur entstandenen Kristallen häufig weitgehende Unterschiede in bezug auf Aussehen zeigten. Im allgemeinen waren die bei niedererer Temperatur und langsamerer Sublimation entstandenen Kristalle vollkommener ausgebildet.

Für die Sublimation wurden nur geringe Substanzmengen (zirka 1 bis 5 cg) verwendet, welche, in der vorgeschriebenen Art fein verteilt, in das Näpfchen gebracht wurden. Vom Sublimat jeder untersuchten Substanz wird im Abschnitt IV und in der nachfolgenden Publikation über kristalloptische Untersuchungen eine kurze, möglichst umfassende Beschreibung gegeben.

III. Beobachtungen bei der Sublimation und Verwertung derselben als Erkennungsmerkmale für die zu untersuchenden Substanzen.

a) Im Eder'schen Mikrosublimationsapparat.

Es galt, bei unseren Versuchen herauszufinden, ob aus dem Verhalten der Substanzen bei der Sublimation Anhaltspunkte für die Erkennung derselben abgeleitet werden können. Ferner wurde untersucht, ob die im Sublimat auftretenden Formen als „Habitusbilder" diagnostischen Wert haben. Der Verlauf der Sublimation läßt sich im Eder'schen Apparat gut verfolgen. Charakteristisch für viele Substanzen ist das dabei zu beobachtende Auftreten von Tröpfchen. Diese sind von Eder genau untersucht und von anderen Autoren seither wieder beschrieben worden. Es sei darüber kurz folgendes ausgeführt:

Bei der Sublimation entstehen bei allen Substanzen zuerst die instabilen Formen als Tröpfchen (unterkühlte Schmelzen). Diese gehen unter Hofbildung (Mikrodestillationen) in die stabilen (kristallinen) Formen über. Gewisse Körper wandeln sich nur sehr langsam in die stabile Form um, so daß bei ihrer Sublimation

oft Kristallbildung gar nicht beobachtet werden kann. Andere dagegen machen diese Umbildung so rasch durch, daß es scheint, sie entständen direkt als kristalline Sublimate. Im allgemeinen erfolgt die Umwandlung von der unbeständigen in die beständige Form bei denjenigen Körpern am schnellsten, bei denen die Sublimationstemperatur tief unter dem Schmelzpunkt liegt. Diese schon von EDER beobachtete Regel hat sich auch bei den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen bestätigt.

Die Bildung von Tröpfchen bei der Sublimation kann zu diagnostischen Zwecken verwendet werden; sie ist allerdings nicht ein spezifisches Merkmal, sondern kommt einer großen Zahl von Körpern zu. Weitere Anhaltspunkte über die Substanz geben dann die Sublimationsanfangstemperatur, die günstige Sublimationstemperatur und der Schmelzpunkt. Der Hauptwert muß neben der chemischen und optischen Untersuchung aber auf die eingehende Betrachtung der Sublimate in bezug auf ihren Habitus, auf Kristallbildungen und Kristallgruppierungen usw. gelegt werden. Die Beschreibung der von uns erhaltenen Sublimate wird durch Mikrophotographien unterstützt, die eine bessere Anschauung vermitteln als Zeichnungen oder Wortbeschreibungen. Im allgemeinen kann hier gesagt werden, daß man unter gleichbleibenden Versuchsbedingungen bei der Sublimation ein und desselben Körpers immer wieder dieselben Formen im Sublimat antreffen wird, so daß mit Recht behauptet werden kann, daß schon die im Sublimat auftretenden charakteristischen Kristallformen und Gruppierungen beim Einhalten genauer äußerer Bedingungen einen wichtigen Anhaltspunkt für die weitere Identifizierung der Substanzen darstellen.

In einzelnen Fällen wurde auch die Methode TUNMANN herangezogen, um zu versuchen, ob bei der einen oder andern Substanz damit bessere oder andere Resultate erzielt würden. Die Befunde werden anschließend an die Untersuchung der einzelnen Körper kurz angeführt.

b) Im Vakuumapparat von DIEPOLDER[17]).

Wenn man in einem evakuierten, unten zugeschmolzenen und in ein Bad eintauchenden Rohr mit verschiedenen Substanzen

[17]) HOUBEN, Die Methoden der organ. Chemie, 3. Aufl., 1. Bd., 1925, S. 686 ff.

Sublimationsversuche unternimmt, so lassen sich merkwürdige Unterschiede bezüglich Steighöhe der Dämpfe, Ansatz und Verteilung sowie Art des Sublimats feststellen. Aus diesem Verhalten lassen sich gewisse Schlüsse für eine weitere Identifizierung der Substanz ziehen. Bei den einen Körpern kann direkt über dem Niveau des Bades die Bildung eines Sublimats konstatiert werden, welches zuweilen in einem gegen unten scharf abgegrenzten Ring ansetzt. Bei der in diesen unteren Teilen des Rohres nahe dem erwärmten Bad herrschenden Temperatur ist offenbar die Kondensationsgeschwindigkeit der Dämpfe größer als die Verdampfungsgeschwindigkeit. In anderen Fällen zeigt sich das Sublimat erst in beträchtlich höherem Abstand vom Niveau des Bades. Es hängt dies offenbar mit dem Verlauf der Tensionskurve zusammen, welche bei den einen Substanzen flacher, bei den andern steiler verläuft. Bei den einen Substanzen genügen kleine Temperaturdifferenzen gegenüber der Badtemperatur, wie sie etwa in dem direkt über dem Bad befindlichen Rohrteil herrschen, um bereits Kondensation der Dämpfe zu bewirken und damit zur Bildung eines Sublimats zu führen. In anderen Fällen sind dazu größere Temperaturdifferenzen nötig, so daß das Sublimat sich erst im oberen, kälteren Rohrteil ansetzt.

Um diese Phänomene etwas zu verfolgen, schien uns der Diepolder'sche Apparat besonders bequem, und es wurden eine Anzahl Versuche mit einer Auswahl von Substanzen durchgeführt[18]). Die Vorrichtung besteht im wesentlichen aus einem großen Reagenzglas, in welches ein rundes Becherchen, das zur Aufnahme der Substanz dient, eingesenkt wird. An dieses angepaßt, wird eine gleichweite Glasglocke eingesetzt, deren oberes in ein engeres Rohr ausmündendes Stück mittels durchbohrtem Gummistopfen im Reagenzrohr befestigt und zur Evakuierung an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen ist. An den Innenwänden der Glocke sammelt sich das Sublimat. Zur Erwärmung wird die Vorrichtung in ein Schwefelsäure- oder Ölbad eingesetzt. Wir wählten für unsere Untersuchungen ein kleines Modell von ungefähr folgenden Dimensionen: Höhe der Glocke 75 mm, Reagenzrohrlänge 130 mm, Weite des Becherchens 10 mm, Höhe des Becherchens 20 mm. Das

[18]) Siehe z. B.: Houben, Die Methoden der organ. Chemie, 3. Aufl., 1. Bd., 1925, S. 686 ff.

von DIEPOLDER empfohlene Einführen eines schwachen Luftstromes am oberen Ende des Becherchens zwecks Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit des Dampfes haben wir unterlassen, um Beobachtungen über die selbsttätige Diffusion der Dämpfe in der über dem Becherchen befindlichen Glasglocke machen zu können.

Bei der Sublimation wurde ganz analog wie beim EDER'schen Apparat verfahren. Der Minderdruck betrug 10 bis 15 mm. Die Apparatur wurde so weit in das Bad eingesenkt, daß der obere Rand des Becherchens genau in gleicher Höhe wie das Niveau des Bades lag. Die Temperatur wurde langsam gesteigert und in Intervallen von je 10° bis 20° jeweils 10 Minuten konstant gehalten. Mit der Lupe wurde sowohl die Bildung eines ersten Sublimats als auch die Entwicklung des Gesamtsublimats verfolgt. Die verwendeten Substanzmengen waren größer als diejenigen, welche im Mikrosublimationsapparat von EDER zur Untersuchung gelangten (zirka 0,2 g). Es seien nachfolgend die bei den ausgewählten Substanzen gemachten Beobachtungen kurz beschrieben:

Veronal, F = 191°. Ein erstes Sublimat läßt sich bei zehn Minuten dauerndem Erhitzen bei zirka 100° erkennen. Bei weiterer Wärmezufuhr bis zu 160° wird dieses immer dichter. Im Abstand von etwa 5 mm oberhalb des Badniveaus setzt eine kristallinische Zone an, die ungefähr bis zu 35 mm Abstand gleichmäßig dicht ist und aus gut ausgebildeten, schmalen, prismatischen Kristallen besteht, welche von bloßem Auge deutlich zu erkennen sind. Von hier an nimmt die Dichtigkeit des Sublimats immer mehr ab. Es folgt eine Zone feiner Kristallpünktchen, die mit der Lupe noch deutlich zu sehen sind. Im Abstand von zirka 50 mm vom Badniveau hört auch diese Zone auf, und es sind auch mit der Lupe keinerlei Kristallbildungen mehr zu sehen. Tröpfchen wurden bei Veronal nicht beobachtet.

Adalin, F = 116°. Der Beginn der Sublimation wurde bei 70° Badtemperatur beobachtet. Innerhalb kurzer Zeit sind an den Wandungen der Glocke in einer Schicht von etwa 30 mm vom Badniveau an Pünktchen und Tröpfchen wahrzunehmen. Im Intervall von 100 bis 130° findet ziemlich rasche Sublimation statt; es bildet sich direkt über dem Badniveau ein dichter, scharf abgegrenzter Ring von Kristallen, dessen Dichtigkeit langsam ab-

nimmt. Das Sublimat verteilt sich aber über die ganze Glaswandung und bedeckt diese bis obenhin mit feinen Kriställchen und Tröpfchen.

Bromural, F = 147°. Die Verflüchtigung scheint hier etwas träger vor sich zu gehen. Bei einer Badtemperatur von 80 bis 100° bildet sich knapp über dem Badniveau ein trüber Anflug, aus dem sich langsam einzelne Kriställchen abscheiden. Bei weiterem Erwärmen auf 120 bis 140° wird das Sublimat dichter. Zuunterst bilden sich feine Nädelchen, nach oben gleicht das Sublimat einem zarten Schleier; es setzt scharf abgegrenzt über dem Niveau des Bades an und hört in zirka 30 mm Höhe plötzlich auf.

Isopral, F = 49°. Diese bereits bei sehr niederer Temperatur schmelzende Substanz verdampft in der Nähe des Schmelzpunktes sehr rasch, ohne daß die Bildung eines Sublimats beobachtet werden kann. Erst wenn die Verdampfungsgeschwindigkeit durch Steigerung der Temperatur auf 60 bis 80° noch weiter erhöht wird, entsteht, zirka 10 mm über dem Badniveau beginnend, ein spärlicher, tröpfchenförmiger Beschlag, der aber nach kurzer Zeit wieder verschwindet.

Neuronal, F = 67°. Das Einsetzen der Sublimation wurde bei 70° beobachtet. In einer Höhe von zirka 8 mm über dem Badniveau bildet sich eine etwa 10 mm hohe Schicht von kleinen Einzelkristallen. Von dort an nach oben ist die ganze Glaswandung dicht bedeckt mit eisblumenartigen Gebilden.

Alypin, F = 91 bis 93°. Bei einer Badtemperatur von 80 bis 100° beginnt sich die Glaswandung zu trüben; die Trübung besteht ausschließlich aus feinen Tröpfchen. Bei 120 bis 140° beobachtet man die Entstehung zarter, runder Gebilde, die sich in einem Ring in etwa 12 mm Abstand vom Badniveau absetzen. Die Substanz ist geschmolzen. An der inneren Wandung befindet sich zuunterst eine Zone (von zirka 5 bis 18 mm) zarter, runder Gebilde. Dann folgt eine Zone von Tröpfchen, an deren oberem Ende sich einige Einzelkristalle absetzen.

Antipyrin, F = 112°. Bei 80° bemerkt man mit der Lupe einen schwachen Anflug von nicht kristallinischem Charakter. Bei 100 bis 130° ist keine Veränderung des Sublimats wahrzunehmen. Bei weiterem Erhitzen bedeckt sich die Wandung mit Tröpfchen,

die das ganze Röhrchen gleichmäßig überdecken. Kristalle waren im Sublimat nicht zu beobachten.

Phenacetin, F = 135°. Hier war die Bildung eines deutlich kristallinischen Sublimats zu beobachten. Es setzen sich Kristalle in einem nach unten scharf abgegrenzten Ring etwa 5 mm über dem Badniveau an; ihre Dichte nimmt gegen oben langsam ab. Die Verflüchtigung vollzieht sich bei 100 bis 140° sehr rasch. Kristalle sind mit der Lupe bis zum oberen Ende des Apparats wahrzunehmen.

Acetanilid, F = 114°. Bei 70° beginnt die von bloßem Auge deutlich zu verfolgende Verflüchtigung. Das kristallinische Sublimat setzt etwa 3 mm über dem Badniveau scharf an und hört bei zirka 30 mm auf. Die Kristalle sind nadelförmig, bei Betrachtung mit der Lupe derb säulenartig. Im oberen Teil des Rohres lassen sich mit der Vergrößerung noch einzelne zarte Nädelchen beobachten.

Orthoform, F = 140°. Bei 100° Badtemperatur ist die Bildung eines kleinkristallinischen Anfluges unmittelbar über dem Badniveau zu sehen. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 120 bis 140° und höher wird dieser Anflug dichter und bildet schließlich eine Schicht tannennadelartiger Kristalle und größerer Prismen. Diese kristallinische Zone ist nur zirka 3 mm breit; weiter oben sind nur noch mit der Lupe kleinkristallinische Anflüge erkennbar.

Tutocain, F = 213°. Das Auftreten eines Sublimats ist erstmals bei einer Temperatur von 80° mit der Lupe zu beobachten. Direkt über dem Näpfchen entsteht eine etwa 15 mm breite Schicht von Tröpfchen, die sich bei Erwärmung auf höhere Temperatur verbreitert. Kristalle wurden keine beobachtet.

Salol, F = 42°. Die Sublimation nimmt hier einen ähnlichen Verlauf wie beim Tutocain; nur erscheinen die Tröpfchen bereits bei viel niedrigerer Temperatur. Das Sublimat ist spärlich und weist keine Kristalle auf.

Salicylsäure, F = 156°. Der Beginn einer Sublimation konnte hier bei 70 bis 80° wahrgenommen werden. Etwa 5 mm über dem Niveau des Bades bildete sich ein zirka 20 mm breiter Ring zerstreuter Kristalle, deren Dichtigkeit bei Erhöhung der Badtemperatur bis auf 140° immer zunimmt. Es entstehen große

Nadeln, die das Rohr kreuz und quer durchwachsen; Tröpfchen waren bei dieser Substanz im Sublimat nicht zu sehen.

Die Versuche im DIEPOLDER'schen Apparat hatten nur orientierenden Charakter. Es lassen sich jedoch bereits hier Erscheinungen konstatieren, welche früher beschriebene und beobachtete Regeln bestätigen.

Im allgemeinen bildeten sich bei denjenigen Substanzen gut ausgebildete, kristallinische Sublimate, deren Sublimationstemperaturen deutlich tiefer lagen als ihre Schmelzpunkte (Veronal, Acetanilid, Phenacetin, Salicylsäure usw.), während bei anderen Körpern, wo in der Nähe des Schmelzpunktes sublimiert werden mußte, oft nur tröpfchenförmige Sublimate erhalten wurden (Isopral, Antipyrin, Salol usw.).

Selbst bei Verwendung größerer Substanzmengen, wie sie beim DIEPOLDER'schen Apparat gegenüber den im EDER'schen Apparat zur Untersuchung gelangten Quantitäten benötigt wurden, hatte man bei schlecht sublimierenden Körpern keine Garantie, kristallinische Sublimate zu erhalten. Dies könnte wohl nur erreicht werden, wenn während sehr ausgedehnter Zeit möglichst tief unterhalb des Schmelzpunktes sublimiert würde. Es konnte das bei Versuchen im EDER'schen Apparat in Einzelfällen bewirkt werden. So war es möglich, beim Antipyrin schon bei 80° sehr schön ausgebildete, oft recht große Kristalle zu erzielen, wenn die Sublimationsdauer auf zirka 1 Stunde ausgedehnt wurde. Auch bei Isopral, das im DIEPOLDER'schen Apparat nur tröpfchenförmige Sublimate zeigte, konnten im EDER'schen Apparat bei vorsichtigem Erwärmen große, sehr deutlich begrenzte Kristalle beobachtet werden, die allerdings innerhalb kürzester Zeit vom Deckglas verdampften.

Interessant und auffallend war es, bei einigen dieser Versuche zu konstatieren, daß die schönsten Kristalle dort entstanden, wo die Temperatur nur wenig unterhalb der Badtemperatur lag, also in den untersten Teilen der Glocke des DIEPOLDER'schen Apparates. Ähnliche Beobachtungen sind schon 1867 von WADDINGTON[19]) gemacht worden, der zum Auffangen der Sublimate vorgewärmte Deckgläschen benützte, deren Temperatur er nur wenige

[19]) L 67. Pharmac. Journ., II, 9, S. 409.

Grade unter derjenigen des Sublimationsgutes zu halten suchte. Es kann daraus gefolgert werden, daß eine Kühlung des Sublimats im allgemeinen ungünstig wirkt, wenn auf die Ausbildung schöner Kristalle Wert gelegt wird.

IV. Sublimation einer Anzahl organisch-synthetischer Arzneistoffe.

Die eigentlichen Sublimationsversuche mit den zur Untersuchung herangezogenen Substanzen wurden im Vakuummikrosublimationsapparat von EDER ausgeführt. Vor jeder Sublimation wurde der Schmelzpunkt der zu untersuchenden Substanz bestimmt. Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die charakteristischen Sublimationsbilder wurden durch Mikrophotographien festgehalten.

Veronal.

Diaethylbarbitursäure, F = 190 bis 191°.

KEMPF[20]) beschreibt die Sublimation dieser Substanz in seinem Vakuumapparat für präparative Zwecke; er erhielt bei 100° ein Sublimat, bestehend aus Prismen und Nadeln. VAN ITALLIE und VAN DER VEEN[21]) untersuchten Kristalle von Veronal, die sie nicht nach der Sublimationsmethode herstellten, sondern durch Auskristallisieren aus einer Lösung von Ammonphosphat. In letzter Zeit wurde die Substanz auch von MAYRHOFER[22]) untersucht; hauptsächlich wurden Studien über die Sublimation und Bestimmung der Brechungsexponenten ausgeführt. MAYRHOFER beschrieb die nach seiner Methode bei einer Temperatur von 105 bis 130° erhaltenen Sublimate als „dünne Nadeln, schmale Prismen und kürzere sechseckige Kristalle".

Im EDER'schen Apparat sublimierten wir Veronal „Merck". Ein erster Anflug eines Sublimats wurde bei 70 bis 80° beobachtet. Bei langsamem Steigen der Temperatur nahm dieser Anflug zu. Die günstige Sublimationstemperatur lag etwa bei 100 bis 120°. Das hier entstandene Sublimat bestand aus leistenförmigen, schmalen Kristallen mit schrägen End-

[20]) J. pr., **78**, 255 (1908).
[21]) Pharmac. Weekbl., **56**, 1112—17 (1919).
[22]) Pharmaz. Monatsh., **5**, 85 (1926).

abgrenzungen, gelegentlich zustrahlig büscheligen Aggregaten vereinigt, und aus prismatischen Formen. Bei höherer Badtemperatur, bei zirka 160°, entstanden im Sublimat häufig große, dicke, prismatische Säulen, die sich bei der optischen Untersuchung besonders gut zur Beobachtung von Achsenbildern eigneten. Tröpfchen wurden bei der Sublimation von Veronal nicht beobachtet.

Luminal.

Phenylaethylbarbitursäure, F = 171°.

Van Itallie und van der Veen[23]) beschrieben die aus einer alkalischen Ammonphosphatlösung auskristallisierten Formen von Luminal als „rhombische Kristalle von sechsseitigem Umriß mit lebhaften Polarisationsfarben". Mayrhofer[24]) erhielt nach seiner Methode Sublimate von Luminal als „schiefwinkelige, prismatische Kristalle, häufig zu Aggregaten vereinigt", bei 120° bis 135°.

Das nach unserer Methode sublimierte Luminal „Merck" lieferte ein sichtbares erstes Sublimat bei 70 bis 80°. Der Anflug bestand bei Betrachtung unter dem Mikroskop aus ganz feinen Nädelchen. Bei 100° bestand das Sublimat aus feinfaserigen Kristallblättchen, die zu sphärolithischen Aggregaten vereinigt waren. Die günstige Sublimationstemperatur lag etwa bei 100 bis 140°; es entstanden hier dieselben Kristalle neben häufig vorkommenden Tröpfchen.

Nach der Methode Tunmann erhielt man vorwiegend Tröpfchen, die sich nach Zusatz von etwas Aceton und Benzin hie und da in kristalline Formen umwandelten.

Dial.

Diallylbarbitursäure, F = 170 bis 171°.

Versuche mit dieser Substanz wurden von Isnard[25]) ausgeführt, der auch Mikrophotographien veröffentlichte.

Die Sublimation von Dial gab nach unserem Verfahren ein erstes Sublimat bei zirka 80°, das durchwegs aus Tröpfchen bestand. Bei höherer Temperatur, etwa zwischen 100 und 140°, ver-

[23]) Pharmac. Weekbl., **56**, 1112—17 (1919).
[24]) Pharmaz. Monatsh., **5**, 85 (1926).
[25]) J. pharm. et chim., **7**, 29, 272.

lief die Hauptsublimation; es bildeten sich prachtvolle Kristalle, die zur Hauptsache aus Blättchen von rhombenförmigem Umriß neben dicken plastischen Kristallen bestanden.

Phanodorm.

Zyklohexenyl-aethylbarbitursäure, F = 173°.

Auch hier lag die Sublimationsanfangstemperatur bei 70 bis 80°. Der entstandene Anflug war durchwegs aus Tröpfchen zusammengesetzt, die sich langsam in Nädelchen umwandelten. Bei etwa 100° wurde das Auftreten von zarten Kristallaggregaten beobachtet. Bei der günstigen Sublimationstemperatur von 130 bis 160° entstanden leistenförmig zugespitzte Kristalle, die parallel zu flachen Aggregaten verwachsen waren.

Allylisopropylbarbitursäure, F = 136 bis 138°.

Bestandteil des „Somnifen Roche", in welchem es als Diaethylaminsalz enthalten ist. Die reine Substanz wurde uns von der Firma F. Hoffmann-La Roche zur Verfügung gestellt. Sie besteht aus schönen, nadeligen Kristallen.

Bei der Sublimation entstand erstmals ein schwacher Anflug bei etwa 70°, der aus Nädelchen und Tröpfchen bestand. Bei höherer Temperatur bildeten sich zunächst vorwiegend Tröpfchen, die sich zu gut entwickelten Kristallen umwandelten. Bei der günstigen Sublimationstemperatur von 100 bis 120° entstanden gut kristallisierte Sublimate, bestehend aus blättchenförmigen, viereckigen Kristallen mit deutlichen Spaltrissen in der Schmalrichtung, oft garbenförmig angeordnet; daneben waren seltener leistenförmig zugespitzte Kristalle, vorwiegend in flachen Aggregaten, zu beobachten. Das Sublimat blieb bei höherer Temperatur unverändert, wurde jedoch dichter.

Sandoptal.

Isobutylallylbarbitursäure, F = 140 bis 142°.

Auch hier fiel der beobachtete Beginn der Sublimation auf etwa 70 bis 80°. Das Sublimat bestand aus einem Anflug mit kleinen Höfen. Bei zirka 100° erschienen kleine, scharf zugespitzte,

schmale Kristalle. Die günstige Sublimationstemperatur lag bei 100 bis 120°; hier entstanden zuerst Tröpfchen, die sich in flache, spitze Kristalle umwandelten. Der Hauptteil des Sublimats bestand durchwegs aus leistenförmig zugespitzten Kristallen von prismatischer Form, die an ihren Längskanten zu Aggregaten verwachsen waren. Bei längerer Konstanthaltung der Temperatur auf etwa 100° bildeten sich mit Vorliebe noch größere, scharf begrenzte Einzelkristalle.

Nirvanol.

Phenylaethylhydantoin, F = 199°.

Das Präparat sublimierte bei unseren Versuchen erst bei relativ hoher Temperatur. Unter dem Mikroskop war ein erster Anflug bei zirka 120° wahrzunehmen, der aus ganz feinen Nädelchen bestand. Bei höherer Temperatur (130 bis 150°) entstanden zuerst hauptsächlich Tröpfchen, die zu spitzen und dann zu rosettenartigen dunklen Doppelbüscheln erstarrten. Andere Formen konnten auch bei weiterem Erhitzen nicht beobachtet werden. Die Sublimate sind in bezug auf ihre Form recht charakteristisch, jedoch sind die Kristalle für die kristalloptische Untersuchung nicht geeignet.

Versuche, das Präparat durch Umkristallisieren in besser ausgebildete Kristalle umzuwandeln, blieben erfolglos; ebenso ergab die Sublimation nach TUNMANN keine besseren Formen. Es entstanden in beiden Fällen immer wieder ähnliche Doppelbüschel. Bei Zusatz von Aceton waren vorübergehend hie und da andere kleine Kristalle wahrzunehmen.

Bromural.

Bromisovalerianylharnstoff, F = 147°.

Das Verhalten der Substanz während der Sublimation wurde bereits von MAYRHOFER angegeben; die nach seiner Methode erhaltenen Sublimate wurden beschrieben als „lange, dünne Nadeln".

Das von uns untersuchte Bromural „Knoll" ergab bei der Sublimation ebenfalls durchwegs Nadeln. Ein erster Anflug wurde bei zirka 70° beobachtet, der aus ganz feinen Nädelchen bestand. Schon bei 90 bis 100° erhielt man ein relativ reichliches Sublimat. Die besten Sublimate entstanden bei 120 bis 140° in Form

nadelförmiger Kristalle, die immer zu garbenförmigen Bündeln vereinigt waren. Diese Formen sind für die Substanz recht charakteristisch, denn sie treten bei jeder Temperatur, bei der Sublimate überhaupt entstehen, auf.

Adalin.

Bromdiaethylacetylharnstoff, F = 116°.

MAYRHOFER[26]) beschrieb die in seinem Apparat bei 85 bis 90° erhaltenen Sublimate als „lange, dünne Nadeln, ast- und büschelartig angeordnet".

Adalin „Bayer" gab bei der Sublimation im EDER'schen Apparat bei 60 bis 70° einen ersten Anhauch auf dem Deckglas, der durchwegs aus Tröpfchen bestand. Zwischen 80 und 100° erhielten wir die bestausgebildeten Kristalle. Zuerst bildeten sich allerdings noch Tröpfchen, die aber erstarrten zu langgestreckten, flachen, viereckigen Blättchen, die hie und da mit prismatischen Endabgrenzungen versehen und fast immer zu strahligen Büscheln vereinigt waren. Bei weiterem Erwärmen schmolz die Substanz, während das Sublimat immer dichter wurde. Die Anordnung der Kristalle ist auch hier recht charakteristisch und stimmt mit den von MAYRHOFER[27]) gemachten Angaben überein. Für weitere Untersuchungen gibt dieses Habitusbild gute Anhaltspunkte.

Neuronal.

Diaethylbromacetamid, F = 67°.

MAYRHOFER[27]) erhielt bei 50° Sublimate, die er beschrieb als „Tropfen, zu fächerförmigen Schollen erstarrend".

Bei unseren Versuchen war unter dem Mikroskop bereits bei 30° ein schwaches Sublimat wahrzunehmen. Bei 40° entstanden vorwiegend Tröpfchen, die zu Kristallen erstarrten. Die günstige Sublimationstemperatur lag etwa bei 40 bis 55°, wo sich auf dem Deckglas dichte Kristalle bildeten, die meistens längere Platten, manchmal aber auch leistenförmig zugespitzte schmale Formen darstellten. Wurde bis auf 70° erhitzt, so stieg das Sublimat sehr hoch und setzte sich an den oberen Wandungen des Apparates ab.

[26]) Pharmaz. Monatsh., 5, 84 (1926).
[27]) Pharmaz. Monatsh., 5, 84 (1926).

Isopral.

Trichlorisopropylalkohol, F = 49°.

Über Sublimationsversuche liegen unseres Wissens noch keine Mitteilungen vor. Für unsere Versuche wurde Isopral „Bayer" verwendet. Bei etwa 30° wurde ein erstes Sublimat, das sich innerhalb kurzer Zeit bildete, beobachtet. Es waren spärliche, verhältnismäßig große und dicke Kristalle. Das bei 40° entstandene Sublimat bestand aus dicken, säulenartig entwickelten Einzelkristallen, die bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck innnerhalb kurzer Zeit verdampften.

Selbst wenn durch Anbringen eines Lackringes die Sublimate von der Luft abgetrennt wurden, hielten sie sich nicht länger als eine Stunde. Wurde bis zum Schmelzpunkt und höher erhitzt, so schmolz das Sublimat und konnte nachher kaum mehr zum Erstarren gebracht werden.

Antipyrin.

Phenyldimethylpyrazolon, F = 112°.

Die Substanz wurde 1896 von Krafft und Weiland[28]) beim Vakuum des Kathodenlichtes bei einer Temperatur von 141 bis 142° sublimiert. In dem Lehrbuch von Behrens-Kley[29]) wird gesagt, daß Dämpfe von Antipyrin sich leicht seitlich und nach abwärts ausdehnen, so daß es schwer sei, Beschläge von Antipyrin zu erhalten. Die Sublimate werden dort beschrieben als eisblumenartige Kristalle, welche auch beim Anhauchen unverändert kristallisieren. Mayrhofer[30]) hat Antipyrin bei 95° sublimiert und beschrieb die Sublimate als „Tröpfchen, welche durch Reiben und Fortsetzen der Sublimation zu Einzelkriställchen von vier- und sechsseitigem Umriß erstarren".

Bei unseren Untersuchungen erhielten wir mit der Substanz ein erstes Sublimat bei 70°; dieses bestand aus ganz kleinen, oft gekreuzten Kriställchen und Würfelchen. Bei 100° bildeten sich vorwiegend Tröpfchen, die zu dünnen, flachen Aggregaten von unbestimmter Form erstarrten. Beim Erwärmen der Substanz bis nahe zum Schmelzpunkt schmolz das Sublimat zu einer sirupösen Flüssigkeit.

[28]) B. **29**. 2240.

[29]) Organ. mikrochem. Analyse, 2. Aufl., Leipzig 1922, S. 148.

[30]) Pharmaz. Monatsh., **5**, 84 (1926).

Weil alle diese Formen für eine weitere Untersuchung auf kristalloptischem Wege nicht geeignet erschienen, wurde versucht, bei der Sublimationsanfangstemperatur, also bei etwa 80°, längere Zeit zu sublimieren. Zu diesem Zweck wurde das Bad langsam und vorsichtig auf 80° erwärmt und die Temperatur bei diesem Punkte etwa eine halbe Stunde konstant gehalten. Hierauf wurde die Flamme entfernt und bei laufender Wasserstrahlpumpe langsam abkühlen gelassen. Auf diese Weise entstanden auf dem Deckglas gut ausgebildete, leistenförmig zugespitzte Kristalle, welche an den Längskanten zu langgestreckten Aggregaten verwachsen waren und in großen Höfen entstanden.

Versuche, die Substanz oder das Sublimat in Äther zu lösen und durch Zutropfen von Benzin zu fällen, ergaben öfters kleine vier- und sechseckige Kriställchen, die für gewisse kristalloptische Beobachtungen gut geeignet waren.

Pyramidon.

Dimethylaminophenyldimethylpyrazolon, F = 106 bis 108°.

Literatur über Sublimationsversuche oder kristalloptische Untersuchungen liegen unseres Wissens bei dieser Substanz nicht vor. Es wurden einzig Beobachtungen über die Habitusbilder von Originalpyramidon und dessen Ersatzpräparate von Seiler[31]) angegeben, durch die eine Unterscheidung möglich sein soll.

Das von uns sublimierte Pyramidon „Hoechst" zeigte etwa zwischen 60 und 70° eine erste Sublimatbildung. Es entstanden auf dem Deckglas einzelne längliche, faserige Kristalle. Bei 100° war das Sublimat schon recht dicht und bestand aus langgestreckten, faserigen Kristallaggregaten; daneben wurden seltener kleine flache Blättchen beobachtet. Tröpfchen konnten bei der Sublimation dieser Substanz nicht bemerkt werden, auch nicht als die Badtemperatur auf 120° und höher erhöht wurde. Bei diesen Temperaturen waren die Kristallaggregate zu langen, glänzenden Büscheln ausgewachsen. Das Habitusbild von Pyramidonsublimaten ist sehr charakteristisch, weil sich die Formen innerhalb der angegebenen Temperaturen nur unbedeutend ändern.

[31]) Schweiz. Apoth.-Ztg., **62**, 741 (1924).

Antifebrin.

Acetanilid, F = 114°.

Im Lehrbuch von EMICH[32]) werden die Kristalle von Acetanilid beschrieben als rhombische Blätter, die aus Wasser umkristallisiert werden können. Beim Schmelzen entsteht nach dieser Angabe oft zuerst eine labile monokline Modifikation. Nach BEHRENS-KLEY[33]) bildet Acetanilid schlecht begrenzte blättrige Kristalle, die sich beim Auflösen in Benzol und nach Abdunsten der Lösung als eisblumenähnliche Kristalle abscheiden sollen. MAYRHOFER[34]) erhielt bei der Sublimation von Acetanilid in seiner Vorrichtung „lange dünne Nadeln" bei 100 bis 110°.

Das nach unserem Verfahren sublimierte Präparat gab schon bei 60° ein Sublimat, welches kleine viereckige Kriställchen darstellte, die zu zarten länglichen Aggregaten vereinigt waren. Bei 90 bis 110° lag die günstige Sublimationstemperatur. Das Sublimat bestand aus prismatischen Kristallen mit leistenförmiger Zuspitzung, die an den Längskanten zu Aggregaten verwachsen waren; daneben bildeten sich auch flache tafelige Einzelkristalle. Vorübergehend wurde auch etwa das Auftreten von spitzen Nädelchen und würfelartigen Gebilden beobachtet.

Phenacetin.

p-Acetylphenetidin, F = 135°.

Nach BEHRENS-KLEY[35]) erhält man beim Auskristallisieren von Phenacetin aus wässeriger Lösung gut entwickelte prismatische Kristalle. MAYRHOFER[36]) sublimierte die Substanz unter gewöhnlichem Druck bei 115 bis 124° und erhielt dabei sechseckige Kristalle, die in Ketten angeordnet waren.

Im EDER'schen Apparat entstand bei der Sublimation von Phenacetin bei etwa 65 bis 70° ein erstes wahrnehmbares Sublimat, das aus ganz feinen Nädelchen und schmalen, eingebuchteten Blättchen bestand. Bei der günstigen Sublimationstemperatur von 110 bis 120° bildete sich ein Sublimat aus viereckigen

[32]) — 2. Aufl., München, 1926, S. 236.
[33]) Organ. mikrochem. Analyse, 2. Aufl., Leipzig 1922, S. 120.
[34]) Pharmaz. Monatsh., **5**, 84 (1926).
[35]) Organ. mikrochem. Analyse, 2. Aufl., Leipzig 1922, S. 122.
[36]) Pharmaz. Monatsh., **5**, 84 (1926).

Blättchen neben einfachen und Doppelnadeln. Daneben traten seltener auch größere Aggregate von Blättchen auf. Tröpfchen wurden bei der Sublimation von Phenacetin nicht wahrgenommen.

Laktophenin.

p-Laktylphenetidin, F = 118 bis 120°.

MAYRHOFER[36]) sublimierte Laktophenin bei 100 bis 110° und beschrieb die Sublimate als „Tropfen, astförmig verzweigte, feine Nadeln und unregelmäßige, sechseckige Einzelkriställchen".

Nach unserem Verfahren erhielten wir von Laktophenin etwas andere Formen als die von MAYRHOFER in seinem Apparat beschriebenen. Ein erster, leichter Anflug wurde bei etwa 70° beobachtet, der aus Tröpfchen bestand. Auch bei 80 bis 90° waren noch keine Kristalle im Sublimat zu sehen, während bei 100° langsames Erstarren der Tröpfchen eintrat. Es entstanden zwischen 100° und 120° schöne prismatische Kristalle, die in zarten dendritischen Aggregaten angeordnet waren. Daneben waren immer Tröpfchen in großer Zahl wahrzunehmen.

Citrophen.

p-Phenetidincitrat, F = 188°.

Die Substanz zeigte bei den Sublimationsversuchen ein außergewöhnliches Verhalten. Sie lieferte überhaupt keine Sublimate, sondern zersetzte sich beim Schmelzpunkt plötzlich.

Dulzin.

p-Phenetol-Harnstoff, F = 165°.

Nach KLEIN und STREBINGER[37]) fällt Dulzin aus einer Schwefelsäurelösung in Blättchen aus, aus einer Eisessiglösung in nadelförmigen Aggregaten.

Wir sublimierten Dulzin „Heyden" und erhielten erstmalig ein leichtes Sublimat bei 60 bis 70°. Es bildeten sich kleine, sehr durchsichtige Kristallblättchen, die in ihrem Aussehen an Spaltöffnungen erinnerten. Bei 80 bis 100° erhielt man dieselben Sublimate, die aber etwas größere Formen aufwiesen. Zwischen 100 und 140°, wo die Sublimation am leichtesten verlief, entstanden die-

[37]) KLEIN u. STREBINGER, Fortschritte der Mikrochem., Leipzig-Wien 1928, S. 272.

selben Gebilde und daneben große Kristallaggregate, zusammengesetzt aus durchsichtigen, zarten, schmalen Lamellen von sehr schwachem Relief. Selten wurden hier auch Tröpfchen beobachtet. Beim Erwärmen bis zum Schmelzpunkt erschienen im Sublimat auch etwa Blättchen und Nädelchen, die leichte Ähnlichkeit mit den bei Phenacetin beobachteten Formen hatten.

Versuche, durch Umkristallisieren schärfer begrenzte und dickere Kristalle zu erhalten, blieben erfolglos.

Saccharin.

o-Sulfobenzoesäureimid, F = 223°.

Zur Unterscheidung von dem auch als Süßstoff benützten Phenetidinderivat Dulzin wurde anschließend Saccharin untersucht. Nach neuerer Literatur[38]) kann man Saccharin aus einer Lösung des Natriumsalzes mit 10%iger Schwefelsäure in Form von Pyramiden und Tafeln, von rhomboidalen Umrissen, hie und da mit eingezeichneten Diagonalen, ausfällen. Nach Behrens-Kley[38a]) entstehen beim Umkristallisieren aus wässeriger Lösung Kristalle in Form von Parallelogrammen. Mayrhofer[39]) beschrieb die bei 110 bis 150° erhaltenen Sublimate als „kurze, derbe, prismatische und auch längere Kristalle mit schiefen Endflächen".

Wir erhielten etwa bei 85° einen ersten Anflug eines Sublimates, der aus winzigen, kantigen Kriställchen bestand; auch bei 120° war das Sublimat noch kleinkristallin. Zwischen 120 und 150° entstanden die bestausgebildeten Sublimate. Sie bestanden zur Hauptsache aus dicken, rechteckigen Platten, welche oft mit Rissen und Einbuchtungen versehen waren; daneben waren auch gekreuzte oder zu Aggregaten vereinigte viereckige Blättchen zu beobachten. Auch Tröpfchen fanden sich hie und da in den Sublimaten.

Novocain.

p-Aminobenzoesäurediaethylaminoaethanol, F = 59°.

Von dieser Substanz konnten bei allen Versuchen nur tröpfchen-

[38]) Klein u. Strebinger, Fortschritte der Mikrochem., Leipzig-Wien 1928, S. 272.

[38a]) Organ. mikrochem. Analyse, 2. Aufl., Leipzig 1922, S. 148.

[39]) Pharmaz. Monatsh., 5, 85 (1926).

förmige Sublimate erhalten werden. Es wurden Versuche gemacht, das Sublimat durch Impfen mit einer Spur Reinsubstanz zur Kristallisation zu bringen, was aber nur sehr schlecht gelang. Zu diesem Zwecke wurde beispielsweise ein bei 50° hergestelltes Sublimat nach Impfen in den Exsikkator gelegt, wo nach längerem Liegen an den geritzten Stellen sich ein paar ganz kleine Kriställchen von unbestimmter Form bildeten, die für die kristalloptische Untersuchung nicht verwendet werden konnten.

Novocainhydrochlorid verhielt sich beim Sublimieren gleich wie die freie Base.

Orthoform.

Monomethylaminooxybenzoesäure, F = 140°.

MAYRHOFER[40]) sublimierte das Präparat bei 105 bis 125° und erhielt dabei „kleine, nadelförmige und sechseckige sowie unregelmäßige Kriställchen".

Das von uns sublimierte „Orthoform neu" gab zwischen 70 und 80° ein erstes, leichtes Sublimat, bestehend aus ganz kleinen Kriställchen und amorphen Gebilden. Bei 100° war das Deckglas mit Tröpfchen überzogen. Bei 110 bis 130° bildeten sich nun prachtvolle, große Einzelkristalle von sehr plastischem Aussehen. Die Sublimate bestanden in der Hauptsache aus rechteckigen Täfelchen, die bei schnellerem Erhitzen fiederförmige Aggregate bildeten; ferner aus großen, kurzsäuligen Kristallen mit bipyramidalen Abgrenzungen und rechtwinkligen Durchwachsungszwillingen.

Anaesthesin.

p-Aminobenzoesäureaethylester, F = 91°.

Bei 70° bildete sich in unserem Apparat ein spärliches, kleines Sublimat, bestehend aus zarten, viereckigen Kriställchen, die bei Erhöhung der Temperatur auf 80° und bis nahe zum Schmelzpunkt übergingen in rechteckige Täfelchen mit unvollkommen ausgebildeten Schmalseiten, die häufig etwas eingebuchtet und mit einer Zone

[40]) Pharmaz. Monatsh., 5, 84 (1926).

R. Eder und **W. Haas**, Über Vakuummikrosublimation synthetischer Arzneistoffe.

Fig. 1.
Veronal.

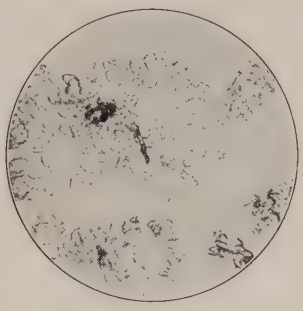


Fig. 4.
Phanodorm.

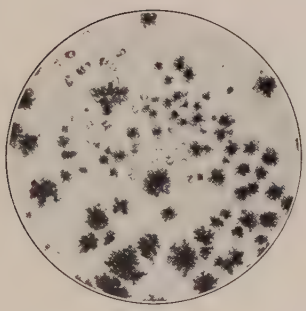


Fig. 2.
Luminal.

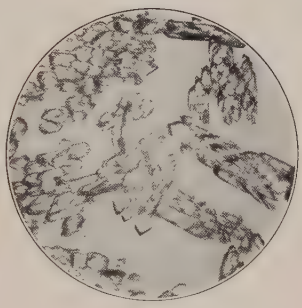


Fig. 5.
Sandoptal.

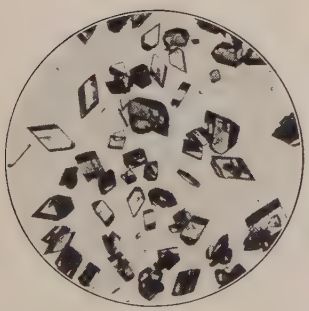


Fig. 3.
Dial.

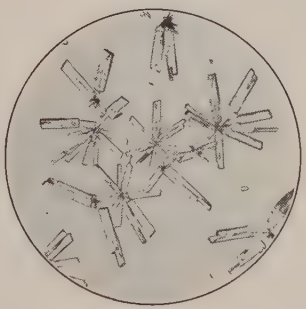


Fig. 6.
Adalin.

Vergrößerung 1 : 30.

Verlag von **Emil Haim & Co.**, Wien und Leipzig

R. Eder und **W. Haas**, Über Vakuummikrosublimation synthetischer Arzneistoffe.

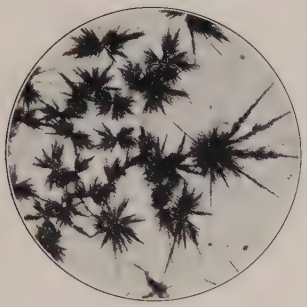


Fig. 7.
Nirvanol.

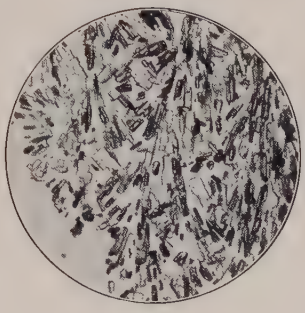


Fig. 10.
Neuronal.

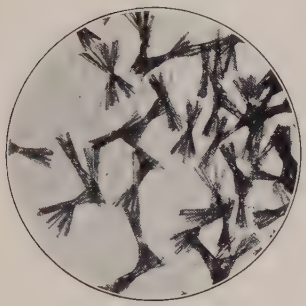


Fig. 8.
Bromural.

Fig. 11.
Antipyrin.

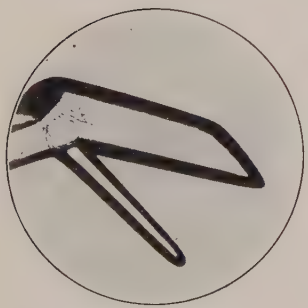


Fig. 9.
Isopral.

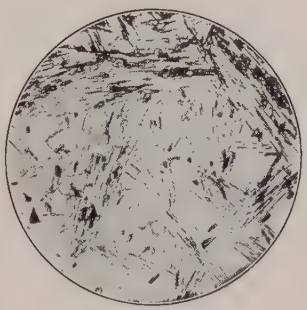


Fig. 12.
Pyramidon.

Vergrößerung 1 : 30.

Verlag von **Emil Haim & Co.**, Wien und Leipzig

R. Eder und **W. Haas**, Über Vakuummikrosublimation synthetischer Arzneistoffe.

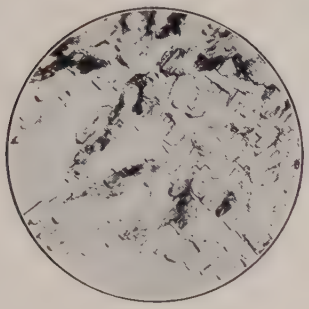


Fig. 13.
Acetanilid.

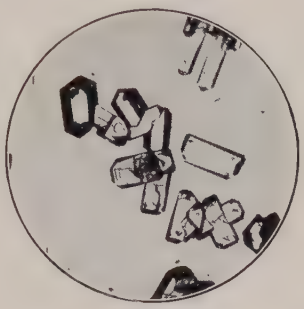


Fig. 16.
Orthoform, neu.

Fig. 14.
Phenacetin

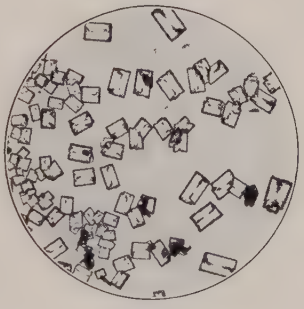


Fig. 17.
Anaesthesin.

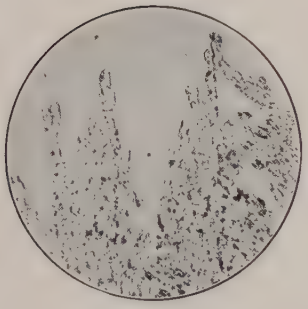


Fig. 15.
Laktophenin.

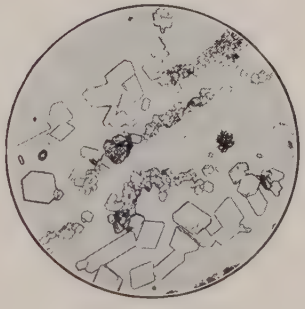


Fig. 18.
Alypin.

Vergrößerung 1 : 30.

Verlag von **Emil Haim & Co.**, Wien und Leipzig

R. Eder und **W. Haas,** Über Vakuummikrosublimation synthetischer Arzneistoffe.

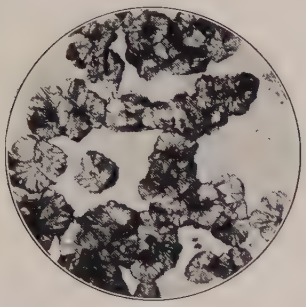


Fig. 19.
Eucain B.

Fig. 22.
Salicylsäure.

Fig. 20.
Holocain.

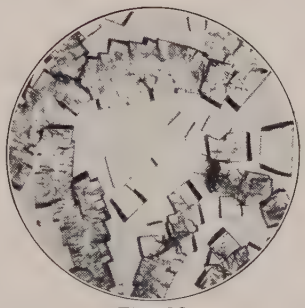


Fig. 23.
Aspirin.

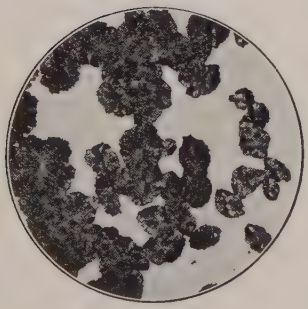


Fig. 21.
Stovain.

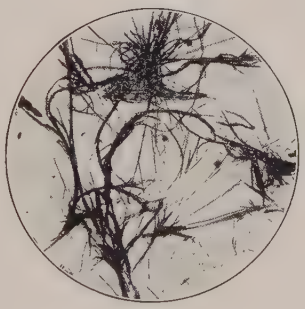


Fig. 24.
Salacetol.

Vergrößerung 1 : 30.

Verlag von **Emil Haim & Co.,** Wien und Leipzig

von Einschlüssen in der Längsrichtung versehen waren. Tröpfchen waren bei dieser Temperatur nur noch spärlich vorhanden.

Eucain B.

Trimethylbenzoxypiperidinhydrochlorid, F = 270°.

Das von uns sublimierte Eucain B „Schering" gab erst bei 130° ein erstes, spärliches Sublimat, das aus zarten, runden, sphärolithischen Aggregaten bestand. Bei 160° wurden massenhaft Tröpfchen beobachtet, die sich zusammenzogen zu kristallinischen Massen. Die günstige Sublimationstemperatur lag etwa bei 150 bis 200°; die Sublimate bestanden aus Tröpfchen und aus federigen Kristallen, die zu kugelig-büscheligen sphärolithischen Aggregaten verwachsen waren. Diese Gebilde zerflossen beim Aufbewahren der Sublimate, und die einzelnen Lamellen wuchsen sich aus zu unregelmäßigen, eckigen, flachen Kristallen, welche zur kristalloptischen Untersuchung sehr gut zu verwenden waren.

Psicain.

Bitartrat des synth. d.-Pseudococains. F = 141 bis 143°.

Psicain „Merck" ergab nach unserem Verfahren nur durchwegs tröpfchenförmige Sublimate. Erstmals wurden diese bei 110° beobachtet. Weder durch Reiben mit einem Glasstab, noch durch Impfen mit Reinsubstanz und Aufbewahren im Exsikkator konnte nachträglich in den Sublimaten eine Kristallisation erreicht werden.

Stovain.

Benzoylaethyldimethylaminopropenylhydrochlorid, F = 175°.

Ein erster Anflug eines Sublimates, bestehend aus kleinen sphärolithischen Aggregaten, wurde bei 60 bis 70° beobachtet. Bei der günstigen Sublimationstemperatur von etwa 80 bis 120° erhielt man große sphärolithische Aggregate. Andere kristalline Formen oder Tröpfchen konnten bei Stovain nicht beobachtet werden.

Da die entstandenen Sublimate für die kristalloptische Untersuchung nicht geeignet waren, wurde noch versucht, nach der Methode Tunmann zu sublimieren. Da hierbei bei höherer Tem-

peratur sublimiert wurde, und die Einwirkung der Wärmequelle auf die Substanz energischer war, wurden die Aggregate in einzelne flache Blättchen aufgeteilt, neben denen noch fiederartige Aggregate und eisblumenartige Gebilde entstanden. Die Formen konnten durch Zugabe von etwas Aceton schwach verändert werden, so daß nun schärfer begrenzte kristallinische Gebilde entstanden, die für die folgenden Untersuchungen verwendet werden konnten.

Holocain.

p-Diaethyloxydiphenylaethenylamidinhydrochlorid, F = 190°.

Hier lag die von uns beobachtete Sublimationsanfangstemperatur bei 120°; auf dem Deckglas war ein Anflug, bestehend aus Tröpfchen, zu beobachten. Im günstigen Sublimationsintervall von 140 bis 170° bildeten sich aus den Tröpfchen langsam Nädelchen. Das Sublimat bestand aus gekrümmten, nadelförmigen Kristallen, die zur Hauptsache in Doppelbüscheln angeordnet waren. Da diese Formen für die folgenden Untersuchungen nicht geeignet erschienen, wurde versucht, die Sublimate umzukristallisieren; dabei erhielt man keine befriedigenden Resultate.

Alypin.

Benzoesäureester des Tetramethyldiaminodimethylaethylcarbinols, F = 91 bis 93°.

Ein erstes Sublimat wurde hier beobachtet bei etwa 80 bis 85°, welches ganz aus zarten sphärolithischen Aggregaten bestand, welche ringförmig nebeneinander angeordnet waren. Die bei höherer Temperatur immer größer werdenden Formen lagerten sich nach längerem Liegen um in flache, vier- bis sechseckige Kristalle. Tröpfchen wurden nur spärlich beobachtet.

Tutocain.

Dimethylaminomethyl-p-aminobenzoyloxybutanhydrochlorid, F = 213°.

Hier entstanden bei allen ausprobierten Temperaturen nur tröpfchenförmige Sublimate; erstmals wurden diese bei 100° beobachtet. Versuche, die Sublimate durch Reiben, Impfen mit Reinsubstanz oder Einlegen in den Exsikkator nachträglich zur Kristallisation zu bringen, blieben erfolglos.

Salicylsäure.

o-Oxybenzoesäure, F = 155 bis 157°.

Nach Behrens-Kley[41]) bildet Salicylsäure farblose Nadeln des monoklinen Systems, die aus essigsaurer Lösung als Prismen umkristallisiert werden können. Mayrhofer[42]) erhielt bei der Sublimation „Nadeln und Spieße, häufig in Büscheln, ferner Kristallfäden".

Bei unseren Versuchen lag die Sublimationsanfangstemperatur bei zirka 60°, die günstige Sublimationstemperatur dagegen bei etwa 80 bis 120°. Die Sublimate bestanden aus derben, nadelförmigen, schief begrenzten Kristallen, welche dicht durcheinander gelagert waren. Tröpfchen konnten bei dieser Substanz nicht wahrgenommen werden.

Salol.

Phenylsalicylsäure, F = 42°.

Nach Klein und Strebinger[43]) wird die Substanz am besten aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert, wobei sie sich in Form von Tröpfchen als rhombische Blättchen und Prismen abscheiden soll. Mayrhofer[44]) erhielt bei 42° Tröpfchen, die allmählich zu schollenförmigen Massen erstarrten.

Nach unserem Verfahren entstanden bei 40° Tröpfchen, neben denen hie und da ganz kleine Kriställchen beobachtet werden konnten. Zwischen 40 und 45° erhielten wir immer nur Tröpfchen, die oft in allen Farben schillerten. Durch nachträgliches Behandeln mit Lösungsmitteln, durch Reiben usw. entstanden hie und da ganz kleine rhombenförmige, zugespitzte Kriställchen, die aber für die kristalloptische Untersuchung ungeeignet waren.

Salophen.

Acetyl-p-aminophenylsalicylsäure, F = 186 bis 188°.

Nach Mayrhofer[44]) entstehen bei 150 bis 170° Sublimate in Form von viereckigen, schiefwinkeligen und unregelmäßig fünfeckigen Kriställchen.

[41]) Organ. mikrochem. Analyse, 2. Aufl., Leipzig 1922, S. 375.
[42]) Pharmaz. Monatsh., **5**, 84 (1926).
[43]) Klein u. Strebinger, Fortschritte der Mikrochem., Leipzig-Wien (1928).
[44]) Pharmaz. Monatsh., **5**, 85 (1926).

Bei unseren Versuchen entstand bei 120° ein erstes Sublimat aus ganz zarten, undeutlich begrenzten und astförmig angeordneten Kriställchen. Zwischen 140 und 170° erhielten wir die bestausgebildeten Sublimate, die zur Hauptsache aus kleinen, zarten, undeutlich begrenzten und in Aggregaten angeordneten Kriställchen bestanden. Daneben konnten auch hie und da Nädelchen, ferner öfters Tröpfchen beobachtet werden. Bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes traten mit Vorliebe verzerrte und gebogene Kristalle auf.

Versuche, die Sublimate umzukristallisieren, ergaben nicht viel bessere Formen; einzig bei Zusatz von Aceton entstanden hie und da kleine Kristalle, die für die weitere Untersuchung verwendbar waren.

Aspirin.

Kempf[45]) sublimierte Aspirin in seinem Vakuumapparat für präparative Zwecke und machte die Beobachtung, daß das bei 130° erhaltene Sublimat zersetzt war. Seiler[46]) untersuchte Aspirin und seine Ersatzpräparate mikroskopisch auf ihren Habitus und fand deutliche Abweichungen, die gestatten, die Substanzen voneinander zu unterscheiden.

In unserer Apparatur sublimierten wir zuerst Aspirin „Bayer" und anschließend einige Ersatzpräparate aus verschiedenen Fabriken. Aspirin „Bayer" ergab bei 80° ein spärliches Sublimat. Bei 100° entstand ein deutliches, kleinkristallines Sublimat aus flachen, viereckigen Kriställchen und Würfelchen. Bei der günstigen Sublimationstemperatur von 100 bis 120° erhielt man Tröpfchen und vierseitige, deutlich begrenzte tafelige Kristalle, die oft etwas eingebogen und zerklüftet waren. Bei noch höherer Temperatur bildeten sich große Tafeln und daneben farnkrautartige Gebilde.

Acetylsalicylsäure.

F = 133 bis 135°.

Mayrhofer[47]) sublimierte dieses Präparat bei 105 bis 115° und erhielt dabei „selten wohl ausgebildete Kristalle".

[45]) J. pr., **78**, 253 (1908).
[46]) Schweiz. Apoth.-Ztg., **62**, 741 (1924).
[47]) Pharmaz. Monatsh., **5**, 84 (1926).

Wir untersuchten nach unserer Methode 5 verschiedene Sorten Acetylsalicylsäure, um zu prüfen, ob sich gegenüber dem Originalaspirin wesentliche Unterschiede feststellen ließen. Im allgemeinen lagen die Verhältnisse aber ganz gleich. Die tafeligen Kristalle waren hier vielleicht etwas größer als beim Originalaspirin. Bei Präparaten, welche längere Zeit aufbewahrt worden waren, konnte eine interessante Feststellung gemacht werden. Im Innern der tafeligen Kristalle bildeten sich kleine Nädelchen; bei etwas höherer Temperatur entstanden sogar ganze Nadelbüschel. Wie die optische Untersuchung zeigte, dürften diese Nadeln aus Salicylsäure bestehen. Eine solche Zersetzung konnte bei Aspirin „Bayer" nicht beobachtet werden.

Salacetol.

Aceton-Salicylsäure, F = 71°.

Die Sublimationsanfangstemperatur lag bei unserem Verfahren bei etwa 60°: es entstanden Tröpfchen und kleine, haarförmige Nädelchen. Zwischen 70 und 80° erhielt man ein Sublimat aus langen, knäuelartig verschlungenen Fäden.

Bei Zusatz von Lösungsmitteln zu den Sublimaten bildeten sich beim Auskristallisieren immer wieder dieselben langen Fäden.

Man kann die von uns untersuchten Substanzen nach ihrem Verhalten während der Sublimation, nach Art und Aussehen der Sublimate usw. einteilen in ein Schema, das uns über ihre Sublimierbarkeit deutlichen Aufschluß gibt.

Wie aus den einzelnen Untersuchungen hervorgeht, sind nicht bei allen Körpern Tröpfchen wahrzunehmen, während bei anderen wiederum nur Tröpfchen entstehen. Wenn wir unsere Substanzen nach diesen Gesichtspunkten einteilen, so erhalten wir auf diese Weise vier Gruppen, die sich, wie folgt, verteilen:

1. Substanzen, welche (scheinbar) direkt kristallinische Sublimate liefern.

Veronal	Phenacetin
Bromural	Dulzin
Pyramidon	Stovain
Acetanilid	Salicylsäure.

2. Substanzen, welche bei der Sublimation zuerst Tröpfchen bilden, welche sich meist schon während des Vorganges in gut ausgebildete Kristalle umwandeln.

Luminal	Orthoform
Dial	Anästhesin
Phanodorm	Eucain B
Allylisopropylbarbitursäure	Holocain
Sandoptal	Alypin
Nirvanol	Salophen
Adalin	Aspirin
Neuronal	Salacetol
Antipyrin	Isopral
Laktophenin	Saccharin.

3. Substanzen, welche durchwegs tröpfchenförmige Sublimate liefern, die auch durch nachträgliche Behandlung nicht mehr zur Bildung von Kristallen, die zur kristalloptischen Untersuchung geeignet sind, gebracht werden konnten.

Novocain
Psicain
Tutocain
Salol.

4. Substanzen, die überhaupt nicht sublimierten, sondern sich bei Erreichung des Schmelzpunktes zersetzten.

Citrophen.

Die Gruppe 2 ist die umfangreichste: hier waren die Kristalle meist ebensogut ausgebildet wie in Gruppe 1, in der einige Substanzen (Pyramidon, Dulzin, Stovain) wohl Sublimate von charakteristischem Habitus aufwiesen, die sich aber für die nachfolgenden kristalloptischen Untersuchungen nicht besonders gut eigneten.

Bei der Gruppe 3 waren die durch nachträgliche Behandlung entstandenen etwaigen kristallinen Gebilde so wenig gut ausgebildet, daß auf eine kristalloptische Untersuchung hier verzichtet werden mußte.

Citrophen schließlich lieferte überhaupt keine Sublimate.

Endlich ist es interessant, noch einige allgemeine Regeln zu erwähnen, die an Hand eines zweiten Schemas, in das noch andere Daten eingetragen werden, deutlich werden. Eingetragen sind der Schmelzpunkt, die Sublimationsanfangstemperatur und die günstige Sublimationstemperatur, ferner die Differenzen zwischen dem Schmelzpunkt und der Sublimationsanfangstemperatur (S. A. T.). Schließlich wurden zum Vergleich die von MAYRHOFER[48]) in seinem und im Apparat von KEMPF mit elektrischer Heizung gemessenen Sublimationstemperaturen eingetragen.

Die von uns beobachteteten Sublimationsanfangstemperaturen fallen ungefähr mit den Sublimationstemperaturen zusammen, die von MAYRHOFER im KEMPF'schen Apparat mit elektrischer Heizung gemessen wurden. Das läßt sich dadurch erklären, daß in letzterem Apparat die Zeitdauer der Sublimation ungleich länger (12 Stunden) ausgedehnt wurde wie im EDER'schen Vakuumapparat. Wie schon früher angeführt, können auch nach unserer Methode schon bei dieser niedrigen Temperatur gut ausgebildete Sublimate hergestellt werden, wenn die Sublimationsdauer genügend ausgedehnt wird. KEMPF hat in seinem elektrisch geheizten Apparat Sublimate von Alkaloiden hergestellt bei 50 bis 60° niedrigeren Temperaturen, als den von EDER in seinem Apparat beobachteten Sublimationsanfangstemperaturen. Das ist natürlich ebenfalls leicht erklärlich durch die viel längere, bis auf 48 Stunden sich erstreckende Sublimationsdauer bei dem KEMPF'schen Versuch.

Die von uns angegebenen günstigen Sublimationstemperaturen liegen ähnlich wie die von MAYRHOFER in seiner Vorrichtung gefundenen. Unsere Temperaturen gelten aber für Sublimationen, die innerhalb kurzer Zeit (oft nur 2 Minuten) ausgeführt wurden. Die von MAYRHOFER[49]) für seinen Apparat angegebenen Temperaturen bezeichnen das Intervall zwischen derjenigen Temperatur, bei der ein erstes Sublimat beobachtet werden konnte, und derjenigen Temperatur, bei welcher stärkere Beschläge erhalten wurden.

Bei den vorliegenden Substanzen läßt sich ferner klar erkennen,

[48]) Pharmaz. Monatsh., 5, 83 (1926).
[49]) Pharmaz. Monatsh., 5, 83 (1926).

Tabelle A.

Substanzen	F	Von Mayrhofer ermittelte Sublimationstemperaturen		Eigene Befunde im Ederschen Apparat			
		Apparatur nach Mayrhofer	Apparatur nach Kempf	S. A. T.	Optimale S.T.	Art des Sublimates	Differenz von F und S.A.T.
Veronal	191°	105–130°	—	zirka 70°	100–120°	Kristalle	120°
Luminal	171°	120–135°	—	70–80°	110–140°	Tröpfchen und Kristalle	100°
Dial	170°	—	—	zirka 80°	120–150°	Tröpfchen und Kristalle	90°
Phanodorm	173°	—	—	70–80°	130–160°	Tröpfchen und Kristalle	100°
Allylisopr. B S.	136°	—	—	70–80°	100–120°	Tröpfchen und Kristalle	65°
Sandoptal	141°	—		70–80°	100–120°	Tröpfchen und Kristalle	65°
Nirvanol	199°	—	—	zirka 115°	130–160°	Tröpfchen und Kristalle	75°
Bromural	147°	95–120°	60°	70–80°	90–120°	Kristalle	70°
Adalin	116°	85–90°	55°	60–70°	80–100°	Tröpfchen und Kristalle	50°
Neuronal	67°	50°	40°	zirka 35°	40–60°	Tröpfchen und Kristalle	30°
Isopral	49°	—		zirka 30°	40–50°	Tröpfchen und Kristalle	20°
Antipyrin	112°	95°	72°	70–80°	80–100°	Tröpfchen und Kristalle	35°
Pyramidon	106–108°	—	—	70–80°	80–100°	Kristalle	30°
Acetanilid	114°	100–110°	70°	60–70°	100–120°	Kristalle	50°
Phenacetin	135°	115–124°	70°	65–70°	100–120°	Kristalle	70°
Lactophenin	118°	100–110°	80°	zirka 70°	100–120°	Tröpfchen und Kristalle	50°

Tabelle B.

Substanzen	F	Von Mayrhofer ermittelte Sublimationstemperaturen		Eigene Befunde im Ederschen Apparat			
		Apparatur nach Mayrhofer	Apparatur nach Kempf	S. A. T.	Optimale S. T.	Art des Sublimates	Differenz von F und S. A. T.
Dulzin	165°	—	—	60—70°	110—150°	Kristalle	100°
Saccharin	223°	110—150°	85°	zirka 80°	120—150°	Tröpfchen und Kristalle	140°
Novocain	58°	—	—	zirka 50°	50—70°	Tröpfchen	8°
Orthoform	140°	105—125°	60°	zirka 70°	110—140°	Tröpfchen und Kristalle	70°
Eucain B	270°	—	—	zirka 130°	140—200°	Tröpfchen und Kristalle	140°
Anaesthesin	91°	—	—	zirka 70°	80—100°	Tröpfchen und Kristalle	20°
Psicain	141°	—	—	zirka 110°	120—130°	Tröpfchen	30°
Stovain	175°	—	—	zirka 60°	80—120°	Kristalle	110°
Holocain	190°	—	—	zirka 120°	140—170°	Tröpfchen und Kristalle	70°
Alypin	91—93°	—	—	zirka 80°	90—100°	Tröpfchen und Kristalle	10°
Tutocain	213°	—	—	zirka 100°	120—200°	Tröpfchen	110°
Salol	42°	42°	30°	zirka 40°	40—45°	Tröpfchen	0°
Salicylsäure	156°	—	—	zirka 60°	80—120°	Kristalle	100°
Salophen	187°	150—170°	110—120°	zirka 120°	140—160°	Tröpfchen und Kristalle	70°
Aspirin	134°	105—115°	70°	zirka 80°	100—120°	Tröpfchen und Kristalle	65°
Salacetol	71°	—	—	zirka 50°	60—70°	Tröpfchen und Kristalle	20°

daß eine Trennung mittels der Sublimationsmethode nur in den wenigsten Fällen möglich sein wird. Von diesen Substanzen sublimieren die meisten in einem ähnlichen Temperaturintervall, zwischen 100° und 140°.

Deutlich unter 100° sublimieren: Neuronal, Isopral, Anaesthesin, Salol und Salacetol.

Über 140° sublimieren: Nirvanol, Eucain B, Tutocain, Holocain, Salophen und Saccharin.

Aus unserer Zusammenstellung läßt sich ferner eine weitere Regel ablesen, die von Eder, Kempf und Mayrhofer schon an anderer Stelle ausgesprochen wurde: Je geringer im allgemeinen der Abstand der Sublimationsanfangstemperatur vom Schmelzpunkt ist, um so weniger gut ausgebildete Sublimate wird eine Substanz ergeben.

Dieser Abstand beträgt bei den Substanzen, die nur tröpfchenförmige Sublimate bildeten:

Novocain 8°,
Psicain 30°,
Salol 0°.

Eine Ausnahme macht Tutocain, das trotz einer Differenz von 110° nur tröpfchenförmige Sublimate ergab.

Der Abstand ist ferner gering bei folgenden Körpern:

Neuronal 30°,
Isopral 20°,
Antipyrin 35°,
Pyramidon 30°,
Anaesthesin 20°,
Alypin 10°,
Salacetol 20°.

Auch hier war die Bildung kristallinischer Sublimate meist mit Schwierigkeiten verbunden; so entstehen bei Antipyrin, Isopral und Neuronal bei nicht sehr vorsichtigem Erhitzen mit Vorliebe nur Tröpfchen.

Die absolute Höhe des Schmelzpunktes spielt nach unserem Dafürhalten keine ausschlaggebende Rolle bei der Sublimation, wie dies auch schon etwa behauptet wurde.

Alle diese Erscheinungen sind nur als Regeln aufzufassen, die weitgehend von der gewählten Methode abhängen.

Kristalloptische Untersuchungen von Mikrosublimaten synthetischer Arzneistoffe

Von **Willy Haas.**

Aus dem Mineralogisch-petrographischen Institut der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich.

(Eingelangt am 2. April 1930.)

1. Bisher in der Mikrochemie angewandte kristalloptische Methoden.

Die Anwendung mineraloptischer Methoden wird heute in der Mikrochemie allgemein empfohlen. Die größeren einschlägigen Lehrbücher widmen dieser Arbeitsweise immer ein oder mehrere Kapitel. Während bei älteren Autoren die kristalloptischen Untersuchungsmethoden in der Regel erst als drittes oder viertes Kriterium zur Identifizierung einer Substanz herbeigezogen wurden, wird heute vielfach empfohlen, diese Bestimmungen vor der Ausführung mikrochemischer Prüfungen vorzunehmen[1]). Die Wichtigkeit dieser Arbeitsweise zur Untersuchung selbst kleinster Mengen Substanz ist also heute anerkannt. Warum sie dennoch bei den meisten toxikologischen Arbeiten nicht in dem Maße zur Anwendung kommt, wie dies von größeren Lehrbüchern empfohlen wird, dürfte dadurch zu erklären sein, daß für genauere und ausführlichere kristalloptische Untersuchungen im allgemeinen genauere Kenntnis und Erfahrung in diesem Gebiet vorausgesetzt werden muß.

Die Zahl der heute in der Mikrochemie zur Anwendung kommenden kristalloptischen Spezialmethoden ist eine relativ geringe. Am deutlichsten wird uns das, wenn wir an Hand einiger moderner Lehrbücher die diesbezüglichen Kapitel etwas genauer ansehen.

Behrens-Kley[1]) gibt in der Einleitung zu den „Pflanzenalkaloiden" neben Mikrosublimationsmethoden eine kurze Anleitung zu kristalloptischen Prüfungen. Hier wird ausschließlich die Messung von Brechungsindizes ohne optische Voruntersuchungen usw. empfohlen. Zu diesem Zwecke werden pulverisierte Substanzen oder Sublimate in verschiedene Immersionsflüssigkeiten eingebettet. Im polarisierten Licht werden nun so lange Messungen vorgenommen, bis der kleinste, bezw. größte Index gefunden ist. Liegt der größte Index in der Richtung der Längserstreckung der Kristalle, so heißt dieser „positiv", im anderen Falle „negativ". Das Schulbeispiel eines solchen positiven Kristalls ist Harnstoff.

Emich[2]) macht in den einleitenden Kapiteln seines Lehrbuches ausführliche Angaben über die in der Mikrochemie anzuwendenden kristalloptischen Untersuchungsmethoden. Im Gegensatz zu anderen Autoren wird hier die Anwendung des konvergenten polarisierten Lichts empfohlen. Ferner wendet sich dieser Autor gegen die unklaren Begriffe von „optisch positiv" und „negativ", wie sie heute in der Mikrochemie etwa verstanden werden.

Mayrhofer[3]) vertritt die Auffassung, daß eine ausführlichere Anwendung kristalloptischer Untersuchungsmethoden für die mikrochemisch-pharmaceutische Analyse zu große Vorkenntnisse in diesem Spezialgebiet verlange und daß der Arbeitende sich daher besser auf die Ausführung der einfacheren Bestimmungen beschränken solle. Er empfiehlt auch die Messung der Brechungsindizes nach der Immersionsmethode in ähnlicher Weise wie Kley durch Suchen der extremsten Werte. Von der Anwendung des konvergenten polarisierten Lichtes wird hier gesagt: „Die unter 2 (Untersuchung im konvergenten polarisierten Licht) angeführten Bestimmungen haben für die mikrochemisch-pharmaceutische Analyse derzeit keine Bedeutung."

Am nächsten kamen der Lösung des Problems die Ausführungen von Grutterink[4]). Diese Autorin führte aus, daß es sich bei

[1]) Behrens-Kley, Organ. mikrochem. Analyse, 2. A., Leipzig, 1922, S. 194 ff.

[2]) Emich, Lehrbuch der Mikrochem., 2. Aufl., München, 1926, S. 21. S. 21.

[3]) A. Mayrhofer, Mikrochemie der Arzneimittel u. Gifte, 1928, S. 22 ff.

[4]) A. Grutterink, Beiträge zur mikrochemischen Analyse einiger Alkaloide und Drogen, Bern, 1910, S. 23 ff.

kristalloptischen Bestimmungen darum handle, die Lage des FRESNEL'schen Ellipsoides in bezug auf einen Kristall zu studieren. Inwieweit dies dann bei den einzelnen Substanzen durchgeführt wird, ist aus den einzelnen Abschnitten nicht gut ersichtlich. Bezüglich der Bestimmung der Brechungsindizes wurde hier mit Recht gesagt, daß es nicht leicht sei, die absoluten Indizes zu bestimmen, da im allgemeinen diese Bestimmung von der jeweiligen Lage der Kristalle abhängig sei.

So kann gesagt werden, daß heute im allgemeinen nur die Messung von Brechungsexponenten bei mikrochemischen Analysen zur Anwendung kommt, die meist durch Suchen an vielen Kristallen gefunden werden. Speziell die Anwendung des konvergenten polarisierten Lichtes wurde bis jetzt in diesem Gebiet kaum je berücksichtigt.

2. Die von uns benützte Arbeitsmethode.

Bei unseren Untersuchungen wurde danach getrachtet, die kristalloptischen Methoden ausführlicher auf die vorliegenden Substanzen anzuwenden, als das bis jetzt der Fall war. Man darf sich auch hier, wie bei chemischen Untersuchungen, nicht auf die Vornahme einer Spezialprüfung beschränken, wenn man die Absicht hat, die Substanzen weitgehend zu identifizieren. Es sei nachfolgend kurz die Arbeitsweise, welche wir bei vorliegenden Substanzen angewendet haben, beschrieben. Bezüglich eingehender Theorie oder ausführlicherer Angaben über die Methodik sei auf die einschlägigen Fachbücher verwiesen[5]).

Unsere Untersuchungen wurden etwa in folgender Reihenfolge durchgeführt:

Beobachtungen im gewöhnlichen Licht:

Habitus der Kristalle,

Größe der Kantenwinkel,

---

[5]) E. WEINSCHENK, Anleitung z. Gebrauche des Polarisationsmikroskops, Freiburg i. B., 1906.

RINNE, Einführung in d. Kristallogr. Formenlehre mit element. Anleitung zu kristallopt. sowie röntgenogr. Unters., Leipzig, 1929.

P. NIGGLI, Lehrbuch der Mineralogie, 1. Bd. Allg. Min., 2. Aufl., 1924.

H. ROSENBUSCH, Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien. Bd. 1: Untersuchungsmethoden. 5. Aufl., v. E. WÜLFLING, Stuttgart, 1921—24.

Spaltbarkeit,
Aggregatsform,
Ätzfiguren.

Untersuchungen im polarisierten Licht:

a) im parallelen polarisierten Licht:

Pleochroismus. Dieser tritt nur an gefärbten anisotropen Körpern auf, spielte also bei den vorliegenden Substanzen, welche durchwegs farblos waren, keine Rolle.

Bestimmung der Lichtbrechung (Messung der Brechungsindizes nach der Immersionsmethode). Hier wurden, wenn immer möglich, die absoluten Werte $n\alpha$, $n\beta$, $n\gamma$ gemessen, deren Reihenfolge bei der Bestimmung der Auslöschung und der Lage der Schwingungsrichtungen festgestellt worden waren. Wo diese absoluten Werte nur teilweise zugänglich waren, wurden angenäherte Werte $n\alpha'$, $n\beta'$ und $n\gamma'$ ermittelt und jeweils angegeben, auf welche Richtung sie sich beziehen lassen. Damit glaubten wir, auch den rein diagnostisch praktischen Forderungen Genüge getan zu haben.

Für die Messungen wurden folgende Immersionsflüssigkeiten benützt, deren Lichtbrechung zuerst auf dem Totalrefraktometer bestimmt wurde und die in beliebigen Verhältnissen miteinander mischbar sind:

Chloroform 1,45,
Ol. Olivae 1,467,
Ol. Cedri ligni 1,503,
Ol. caryophylli 1,535,
Monochlorbenzol 1,558,
Ol. cinnamomi 1,603,
Monobromnaphthalin 1,656,
Methylenjodid 1,74.

Durch Einbetten der Kriställchen in diese Flüssigkeiten, bezw. in deren Mischungen, wurden die Brechungsindizes damit verglichen und die Lichtbrechung der jeweiligen Mischung auf dem Refraktometer bestimmt. Sie gilt für weißes Licht, bezw. die D-Linie des Natriumlichtes.

Bei einzelnen Substanzen entstanden Schwierigkeiten durch die mehr oder weniger große Löslichkeit in bestimmten Immersions-

flüssigkeiten. Manchmal konnte der gesuchte Index durch rasches Arbeiten dennoch gefunden werden. Die Genauigkeit der Messungen variiert etwa um + oder — 0,002. War die Löslichkeit zu groß, so wurde die Lichtbrechung mit Kanadabalsam verglichen.

Doppelbrechung: Diese wurde an der Höhe der Polarisationsfarben geschätzt. Die genaue Größe ergab sich aus der Differenz der Brechungsindizes.

Auslöschung (gerade, schief, symmetrisch): Messung des Auslöschungswinkels.

Relative Werte der Schwingungsrichtungen: Mit Hilfe des Gipsblättchens vom Rot 1. Ordnung mit $n\alpha$ in der Längsrichtung wurde bestimmt, in welchen Schwingungsrichtungen Additions-, bezw. Subtraktionsfarben auftraten, das heißt in welcher Schwingungsrichtung die Lichtbrechung kleiner und in welcher sie größer war. Die Additionsrichtung wurde mit $n\alpha'$, die Subtraktionsrichtung mit $n\gamma'$ bezeichnet.

b) Im konvergenten polarisierten Licht:

Bestimmung ob einachsig oder zweiachsig.

Bestimmung der Lage der Indikatrix zum Kristall: Die beobachteten Interferenzbilder gestatteten, einen Schluß auf die Lage der Indikatrix zu ziehen, woraus sich Rückschlüsse über die Auffindbarkeit der absoluten Werte der Indizes ergaben (Schnitte senkrecht zu einer optischen Achse, senkrecht zur optischen Normalen oder zur spitzen Bisektrix usw.). Zur Kontrolle der gefundenen Resultate wurde jedes Präparat auf dem Universaldrehtisch nach FEDOROW untersucht, wobei sich zugleich numerische Daten über die etwaige Schiefe der Auflagerungsfläche der Kristalle gegenüber den Hauptachsen der Indikatrix ergaben.

Optischer Charakter: Hier sei darauf hingewiesen, daß die Bezeichnungen nicht im Sinne von BEHRENS-KLEY aufzufassen sind, sondern im Sinne der Kristalloptik. Danach ist ein einachsiger Kristall optisch positiv, wenn $n\gamma$ (größter Brechungsexponent) $= \varepsilon$ (Brechungsexponent des außerordentlichen Strahles), und optisch negativ, wenn $n\gamma = \omega$ (Brechungsexponent des ordentlichen Strahles). Bei optisch zweiachsigen Kristallen ist

ein Kristall dann optisch positiv, wenn die spitze Bisektrix mit der positiven Bisektrix $n\gamma$, und negativ, wenn sie mit der negativen Bisektrix $n\alpha$ zusammenfällt. Zur Bestimmung des optischen Charakters eignen sich bei einachsigen Kristallen Schnitte mehr oder weniger senkrecht zur optischen Achse, bei zweiachsigen Kristallen ebenfalls Lagen genau oder ungefähr senkrecht zu einer optischen Achse, ferner solche senkrecht zu einer Bisektrix, wenn sich die Größe des Achsenwinkels abschätzen läßt, unter Umständen auch Lagen senkrecht zur optischen Normalen.

Dispersion: Bei rhombischen und niedriger symmetrischen Kristallen ist eine Dispersion der optischen Achsen möglich, das heißt, der Achsenwinkel kann für das rote Ende des Spektrums größer als für das blaue ($\varrho > v$) sein oder umgekehrt ($v > \varrho$). Sobald diese Unterschiede sich bemerkbar machen, bietet die Erscheinung ein äußerst charakteristisches und leicht erkennbares (Farbsäume der Hyperbeln im Achsenbild) und diagnostisch verwertbares Merkmal. Im monoklinen und triklinen System ist infolge der Symmetrieverhältnisse, welche sich in der Farbenverteilung des Interferenzbildes offenbart, die Möglichkeit einer Lagendispersion der Indikatricen für verschiedene Wellenlängen gegeben, wobei im monoklinen System die Erscheinung an gewisse Symmetrieverhältnisse gebunden ist (sogenannte horizontale, geneigte und gekreuzte Dispersion), im triklinen ganz beliebig erfolgen kann (asymmetrische Dispersion). Die Beobachtung der Dispersion gestattet also unter Umständen einen Rückschluß auf das Kristallsystem.

Messung des Achsenwinkels auf dem Universaldrehtisch nach Fedorow[6]): Diese Vorrichtung gestattet, eine beliebige Richtung im Kristall durch geeignete Drehung in die Blickrichtung zu bringen. So ist es möglich, den Achsenwinkel zu messen und den optischen Charakter zu bestimmen; schließlich kann auch hier untersucht werden, ob ein Kristall einachsig oder zweiachsig ist. Die Auswertung der Messungen wurde mittels der stereographischen Projektion durchgeführt. Schwierigkeiten bei dieser Methode ergaben sich oft durch die Kleinheit der Kristalle sowie durch ihre Zerdrückbarkeit oder

[6]) M. Berek, Mikroskopische Mineralbestimmung mit Hilfe der Universaldrehtischmethode, Berlin, 1924.

Löslichkeit in den Einbettungsflüssigkeiten (Glycerin oder Cedernöl).

An Hand der so ermittelten Daten wurden soweit wie möglich Rückschlüsse auf das Kristallsystem gezogen.

Da diese Methoden bei einiger Übung nicht so schwer zu befolgen sind, wie dies in der mikrochemischen Literatur behauptet wird, schien es uns richtig, sie in einer dem heutigen Stand der Mineralogie angepaßten Form auf unsere Mikrosublimate anzuwenden.

3. Ergebnisse bei der Untersuchung der einzelnen Substanzen.

Die folgenden Untersuchungen wurden an den, nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellten Mikrosublimaten durchgeführt. Wo diese Sublimate der Ausbildung nach ungeeignet waren, wurde versucht, umzukristallisieren oder nach einer anderen Methode zu sublimieren. Die Ergebnisse sind bei den einzelnen Substanzen im Abschnitt über die Sublimation angegeben. Kam man auch mit solchen Versuchen nicht zum Ziel, so mußte für die kristalloptische Untersuchung jeweils ab und zu die Reinsubstanz verwendet werden; wo dies geschehen ist, wurde es jedesmal vermerkt.

Veronal.

Die Kristalle von Veronal werden in der Literatur als monoklin beschrieben, mit vorwiegend gerader Auslöschung, mittleren Interferenzfarben und optisch positivem Charakter[7]). Brechungsindizes nach MAYRHOFER[8]): 1,463, 1,552, 1,577.

Die Sublimate bestanden aus leistenförmigen, schmalen, schräg begrenzten Kristallen, die gelegentlich zu strahlig-büscheligen Aggregaten vereinigt waren; ferner aus großen prismatischen Kristallen.

Auslöschung meist gerade. Selten an kleinen Kriställchen schief (35° mit Längskante). Die großen prismatischen Kristalle blieben in allen Richtungen dunkelgrau.

Interferenzfarben: 2. und 3. Ordnung.

Relative Werte der Schwingungsrichtungen:

[7]) Pharmac. Weekbl., **56**, 1112—17 (1919).

[8]) Pharmaz. Monatsh., **5**, 85 (1926).

Größerer Brechungsindex $n\gamma'$ in der Längsrichtung, $n\alpha'$ senkrecht dazu.

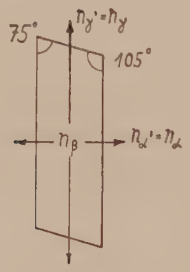


Fig. 1. Veronal.

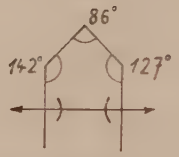


Fig. 2. Veronal.

Konoskop: Optisch zweiachsig. Vorwiegend Schnittlagen senkrecht zur optischen Normalen. Die großen, nicht aufhellenden prismatischen Kristalle waren senkrecht zu einer optischen Achse gelegen: optisch negativ.

Universaldrehtisch nach Fedorow: Der Achsenwinkel ist meßbar an den großen, nicht aufhellenden, ziemlich selten auftretenden Kristallen. Spur der Achsenebene senkrecht zur Längserstreckung.

$$2V = 36°.$$

Brechungsindizes: $n\alpha = 1{,}463$,
$n\beta = 1{,}550$,
$n\gamma = 1{,}576$.

Kristallsystem: Monoklin.

Luminal:

Wird in der Literatur als rhombisch beschrieben mit lebhaften Polarisationsfarben[9]). Brechungsindizes nach Mayrhofer[10]): 1,559, 1,618.

Sublimate bestanden aus Kristallblättchen in sphärolithischen Aggregaten.

Spaltbarkeit: Faserige Spaltbarkeit in der Längsrichtung.

Auslöschung: Durchwegs gerade.

Interferenzfarben: Vorwiegend grau-gelb 1. Ordnung.

[9]) Pharmac. Weekbl., 56, 1112—17 (1919).
[10]) Pharmaz. Monatsh., 5, 85 (1926).

Schwingungsrichtungen: $n\alpha'$ in der Längsrichtung, $n\gamma'$ in der Schmalrichtung.

Konoskop: Indikatrixschnitte senkrecht zur optischen Normalen. Achsenbilder sind nicht zu sehen.

Drehtisch nach FEDOROW: Optisch zweiachsig.

Brechungsindizes: $n\alpha = 1{,}560$,
$n\gamma = 1{,}612$.

Dial.

Über diese Substanz liegen unseres Wissens noch keine diesbezüglichen Angaben vor.

Die Sublimate bestanden zur Hauptsache aus Blättchen von rhombenförmigem Umriß, selten auch aus größeren, unregelmäßig ausgebildeten Kristallen.

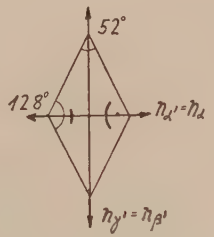


Fig. 3. Dial.

Auslöschung meistens symmetrisch, selten schief (Winkel = 51° mit Längskante).

Interferenzfarben: 2. und 3. Ordnung (hie und da auch höher).

Schwingungsrichtungen: Längere Diagonale // $n\gamma'$, kürzere Diagonale // $n\alpha'$.

Konoskop: Die meisten Kristalle zeigen schiefe Schnitte: zweiachsig. Gute Achsenbilder sehr selten: optisch negativ.

Drehtisch nach FEDOROW: Bei den Blättchen von rhombenförmigem Umriß ist die Achsenebene um $n\alpha$ zu stark geneigt, um zugänglich zu sein. Meßbar ist nur $n\alpha$ in der Richtung der kürzeren Diagonalen. An den auftretenden, schlecht begrenzten, schief auslöschenden Kristallen kann der Achsenwinkel bestimmt werden.

$2V \cong 90°$.

Brechungsindizes: $n\alpha = 1{,}516$

$n\beta' = 1{,}584$

Kristallsystem: Monoklin.

Phanodorm.

Auch hier liegt noch keine kristalloptische Literatur vor.

Die Sublimate bestanden aus leistenförmigen, zugespitzten Kristallen mit meist parallelen Verwachsungen.

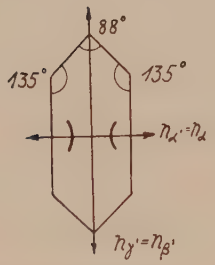


Fig. 4. Phanodorm.

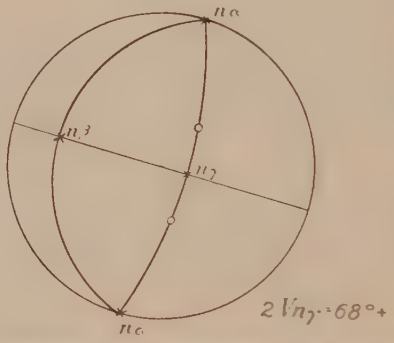


Fig. 5. Stereographische Projektion von Phanodorm.

Auslöschung meist gerade und symmetrisch. An hie und da auftretenden (bei höheren Sublimationstemperaturen) schmalen Kristallen schief (25° mit Längskante).

Interferenzfarben: Vorwiegend 1. (seltener 2.) Ordnung.

Schwingungsrichtungen: Senkrecht zur Längserstreckung $n\alpha'$, der Längsrichtung $\parallel n\gamma'$.

Konoskop: Schnitte leicht schräg zu einer Bisektrix. Spur der Achsenebene senkrecht zur Längserstreckung. Schief auslöschende Kristalle: Schnitte senkrecht zur optischen Normalen.

Drehtisch nach Fedorow: Achsenebene 21° um $n\alpha$ gegen Auflagerungsfläche der Kristalle geneigt.

$2V = 68°$, optisch positiv.

Brechungsindizes: An den schief auslöschenden Kristallen mit Schnitten senkrecht zur optischen Normalen sind meß-

bar $n\alpha$ und $n\gamma$; an den Kristallen, die gerade auslöschen, der Zwischenwert $n\gamma'$, bezw. $n\beta'$.

$$n\alpha = 1{,}526$$
$$n\gamma = 1{,}620$$
$$n\beta' = 1{,}552$$

Kristallsystem: Monoklin.

Allylisopropylbarbitursäure.

Das Sublimat besteht aus garbenförmig angeordneten, viereckigen Blättchen; ferner seltener aus leistenförmigen, zugespitzten Kristallen vorwiegend in parallel verwachsenen Aggregaten.

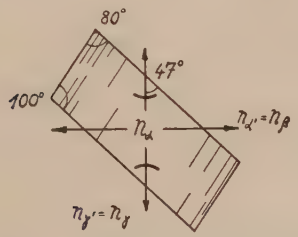


Fig. 6. Allylisopropylbarbitursäure.

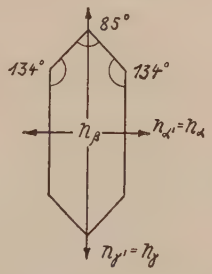


Fig. 7. Allylisopropylbarbitursäure.

Spaltbarkeit: Die schief auslöschenden, viereckigen Kriställchen zeigen deutliche Spaltbarkeit parallel der kurzen Kante.

Auslöschung: meistens schief an den viereckigen, mit Spaltbarkeit versehenen Kristallblättchen (Winkel = 47° mit der Längskante). Seltener gerade Auslöschung an den leistenförmigen, zugespitzten Kristallen.

Interferenzfarben: 1. bis 3. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: An den schief auslöschenden Kristallen $n\gamma'$ in der der Längserstreckung benachbarten Auslöschungsrichtung, $n\alpha'$ senkrecht dazu. An den gerade auslöschenden Kristallen $n\gamma'$ in der Längsrichtung, $n\alpha'$ senkrecht zur Längserstreckung.

Konoskop: Schief auslöschende Kristalle zeigen vorwiegend Schnitte senkrecht zur spitzen Bisektrix; hie und da bei schlechter begrenzten, schief auslöschenden Kristallen Schnitte schief zu einer optischen Achse. Zweiachsig, optisch negativ. Die Spur der Achsenebene liegt in der der kurzen Kante be-

nachbarten Auslöschungsrichtung. Die gerade auslöschenden Kristalle liegen senkrecht zur optischen Normalen.

Drehtisch nach FEDOROW: Bestätigt den konoskopischen Befund. Der Achsenwinkel kann an den schief auslöschenden Kristallen gemessen werden und beträgt:

$$2V = 70^{\circ}.$$

Brechungsindizes: An den gerade auslöschenden Kristallen sind meßbar $n\alpha$ und $n\gamma$.

$$n\alpha = 1{,}505$$
$$n\gamma = 1{,}584$$

Kristallsystem: Monoklin.

Sandoptal.

Auch über diese Substanz liegt noch keine einschlägige Literatur vor.

Die Sublimate bestanden durchwegs aus leistenförmigen, zugespitzten, prismatischen Kristallen, die an den Längsseiten zu Aggregaten verwachsen waren.

Auslöschung: Gerade.

Interferenzfarben: 1. und 2. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: $n\alpha'$ in der Schmalrichtung, $n\gamma'$ in der Längsrichtung.

Konoskop: Schnitte sämtlich senkrecht zur optischen Normalen.

Drehtisch nach FEDOROW: Zweiachsig.

Brechungsindizes: Meßbar sind $n\alpha$ und $n\gamma$.

$$n\alpha = 1{,}516$$
$$n\gamma = 1{,}581$$

Kristallsystem: Monoklin oder rhombisch. Bemerkenswert ist der nur geringe Unterschied der Indizes gegenüber Allylisopropylbarbitursäure, was aus der nahen chemischen Verwandtschaft zu erklären sein wird (homologe Reihe).

Adalin.

Von dieser Substanz liegen schon Bestimmungen von Brechungsindizes vor[11]), nach MAYRHOFER: 1,525, 1,602.

Die Mikrosublimate bestanden aus langgestreckten,

[11]) Pharmaz. Monatsh., 5, 84 (1926).

viereckigen Blättchen (mit hie und da prismatischen Abgrenzungen), welche fast immer zu strahligen Bündeln vereinigt waren.

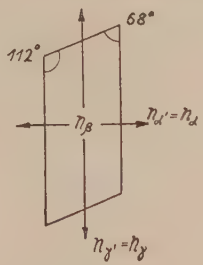


Fig. 8. Adalin.

Auslöschung: Gerade zur Längserstreckung.

Interferenzfarben: 2. und 3. Ordnung, selten höher.

Schwingungsrichtungen: $n\gamma'$ // der Längserstreckung, $n\alpha'$ senkrecht dazu.

Konoskop: Die meisten Kristalle zeigen Indikatrixschnitte senkrecht zur optischen Normalen. Sehr selten kleine Kristalle mit Schnitten schief zu einer Bisektrix; zweiachsig.

Drehtisch nach FEDOROW: Bestimmungen schwierig; starke Löslichkeit in den Einbettungsflüssigkeiten.

Brechungsindizes: Die Bestimmung ist schwierig wegen der Löslichkeit in den Immersionsflüssigkeiten.

$$n\gamma = 1{,}606$$
$$n\alpha = 1{,}522$$

Kristallsystem: Vermutlich monoklin.

Nirvanol.

Da hier für die Untersuchung ganz ungeeignete Sublimate erhalten wurden, die auch durch Versuche, dieselben umzukristallisieren, nicht wesentlich verändert werden konnten, mußte für die folgenden Untersuchungen die kristallisierte Reinsubstanz verwendet werden.

Die Substanz bestand zur Hauptsache aus deutlich begrenzten, viereckigen Kristallen.

Spaltbarkeit: An vielen Kristallen senkrecht zur Längserstreckung.

Auslöschung: Gerade, einzelne Individuen blieben in allen Richtungen dunkelgrau.

Interferenzfarben: 1., 2. und 3. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: Bei verschiedenen Kristallen verschieden.

Konoskop: Vorwiegend Schnitte senkrecht zur spitzen Bisektrix, ferner solche senkrecht zu einer optischen Achse. Selten Schnitte senkrecht zur optischen Normalen. Zweiachsig, optisch negativ.

Drehtisch nach FEDOROW: Der Achsenwinkel wurde gemessen an den Kristallen mit Schnitten senkrecht zur spitzen Bisektrix.

$$2V = 62°.$$

Brechungsindizes: Substanz ist in einzelnen Flüssigkeiten löslich. $n\gamma$ und $n\beta$ liegen zwischen 1,630 und 1,645, $n\alpha$ wesentlich tiefer.

Bromural.

Auch an dieser Substanz wurden schon Brechungsindizes gemessen, nach MAYRHOFER[12]): 1,52, 1,583, 1,599.

Die Sublimate bestanden aus nadelförmigen Kristallen, welche immer zu garbenförmigen Bündeln vereinigt waren.

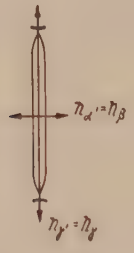


Fig. 9. Bromural.

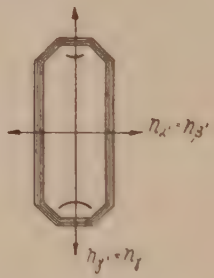


Fig. 10. Isopral.

Spaltbarkeit: Leicht senkrecht zur Längserstreckung.

Auslöschung: Durchwegs gerade.

Schwingungsrichtungen: $n\gamma'$ in der Längsrichtung, $n\alpha'$ in der Schmalrichtung.

Interferenzfarben: 1. und 2. Ordnung.

Konoskop: Schnitte durchwegs senkrecht zur spitzen Bisektrix. Zweiachsig, optisch negativ. Achsenebene in

[12]) Pharmaz. Monatsh., 5, 84 (1926).

Richtung der Längserstreckung. Achsenbilder undeutlich wegen der Kleinheit der Kristalle.

Drehtisch nach FEDOROW: Auch hier Beobachtung infolge Kleinheit der Kristalle schwierig. Spur der Achsenebene in Richtung der Längserstreckung.

$$2V = 50^{0}.$$

Indizes: Messungen schwierig, in einzelnen Immersionsflüssigkeiten löslich.

$$n\gamma = 1{,}581$$
$$n\beta = 1{,}520$$

Kristallsystem: Vermutlich rhombisch.

Isopral.

Kristalloptische Untersuchungen an dieser Substanz liegen unseres Wissens noch nicht vor.

Die Sublimate bestanden aus dicken, säulenartig entwickelten Kristallen, die bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck verdampften. Die folgenden Untersuchungen mußten daher in möglichst kurzer Zeit durchgeführt werden.

Auslöschung: Gerade.

Interferenzfarben: Lebhaft, 1. bis 3. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: $n\alpha'$ in der Schmalrichtung, $n\gamma'$ in der Längsrichtung.

Konoskop: Schnitte schief zu einer Bisektrix. Spur der Achsenebene in der Längsrichtung. Zweiachsig.

Drehtisch nach FEDOROW: Lage leicht schief zur spitzen Bisektrix, 18° schief um $n\gamma$ geneigt. Optisch negativ.

$$2V = 74^{0}.$$

Brechungsindizes: Schwierig zu bestimmen wegen der sehr raschen Löslichkeit in den Einbettungsflüssigkeiten. Sowohl $n\gamma$ wie auch $n\beta'$ liegen zwischen 1,558 und 1,603.

Kristallsystem: Vermutlich monoklin.

Neuronal.

Bestimmungen von Brechungsindizes liegen zum Teil schon vor, nach MAYRHOFER[13]): 1,516, zirka 1,586.

Die Sublimate bestanden aus eckigen, flachen, langge-

[13]) Pharmaz. Monatsh., 5, 83 (1926).

streckten Platten und seltener aus leistenförmigen, zugespitzten Kristallen.

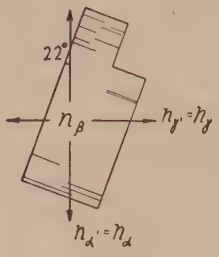


Fig. 11. Neuronal.

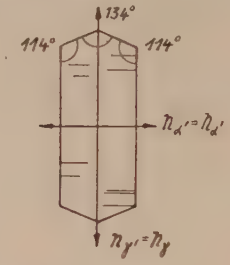


Fig. 12. Antipyrin.

Spaltbarkeit: Leicht parallel der Schmalrichtung.

Auslöschung: Selten gerade, fast durchwegs deutlich schief, Auslöschungswinkel = 22° mit der Längskante.

Interferenzfarben: 1. und 2. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: $n\gamma'$ in der der Schmalseite benachbarten Auslöschungsrichtung, $n\alpha'$ senkrecht dazu.

Konoskop: Indikatrixschnitte senkrecht zur optischen Normalen. Achsenbilder selten. An langgestreckten, schmalen, ebenfalls schief auslöschenden Kristallen Schnitte etwas schief zu einer optischen Achse. Spur der Achsenebene in der der Längskante benachbarten Schwingungsrichtung. Zweiachsig, optisch positiv.

Drehtisch nach Fedorow: Meßbar ist der Achsenwinkel:

$$2V = 64°.$$

Brechungsexponenten: Schwierig zu bestimmen, da auch diese Substanz sich ziemlich schnell in den Immersionsflüssigkeiten löst.

$$n\alpha = 1{,}516$$
$$n\gamma = 1{,}583$$

Kristallsystem: Monoklin.

Antipyrin.

Von dieser Substanz liegen schon genaue kristallographische Bestimmungen vor. Danach gibt es von Antipyrin zwei Modifikationen, eine monokline (unterkühlte) und eine rhombische[14]). Nach Liweh[15]) ist Antipyrin monoklin prismatisch, optisch

[14]) Gaubert, Neues Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal., 2, 146 (1925).

[15]) Groth, Chem. Kristallographie, 5, 588.

negativ, mit folgenden Indizes: $n\alpha = 1.57$, $n\beta = 1{,}694$, $n\gamma = 1{,}734$, $2V = 54° 20'$. Ganz ähnliche Angaben macht ZIMANYI[16]), der noch Achsendispersion findet. Brechungsindizes nach MAYRHOFER[17]): 1,57, 1,576, > 1,66.

Die Mikrosublimate bestanden, wenn sie bei vorsichtiger Sublimation hergestellt wurden, aus Aggregaten von länglichen, prismatisch leistenförmigen, zugespitzten und parallel der Längsrichtung verwachsenen Kristallen. Durch Zusatz von Äther und Benzin erhielt man hie und da kleine sechseckige Kriställchen.

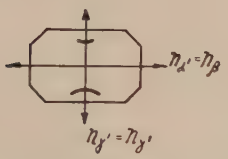


Fig. 13. Antipyrin aus Äther-Benzin.

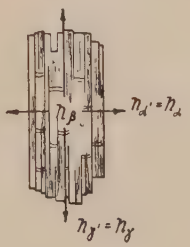


Fig. 14. Pyramidon.

Spaltbarkeit: Richtung senkrecht zur Längserstreckung.

Auslöschung: Gerade und symmetrisch. Sehr selten schief an kleinen Kriställchen.

Interferenzfarben: 1. bis 3. Ordnung.

Schwingungsrichtungen.: $n\gamma'$ in der Längsrichtung, $n\alpha'$ senkrecht dazu.

Konoskop: Die häufig auftretenden Kristalle in Aggregaten zeigen Schnitte schief zur optischen Normalen. Die kleinen, aus Äther und Benzin umkristallisierten Kriställchen zeigen schief den Austritt einer optischen Achse: zweiachsig, optisch negativ.

Dispersion: Sehr deutlich, besonders mit der Ölimmersion; diagnostisch wertvoll.

$$v > \varrho$$

FEDOROW: Bei allen Kristallen sind die Indikatrixschnitte schief. Spur der Achsenebene an den kleinen Kriställchen in der Schmalrichtung.

[16]) Zeitschr. f. Kristallogr., **12**, 81 (1894).
[17]) Pharm. Monatshefte, **5**, 83 (1926).

$2V = 56°$.

Indizes: Schwierig zu bestimmen, da Substanz sich sehr rasch löst. Verglichen mit Kanadabalsam.

$n\alpha' > 1{,}54$ (leicht, höher),

$n\gamma > 1{,}54$.

Kristallsystem: Hier wahrscheinlich monoklin.

Pyramidon.

Untersuchungen kristalloptischer Art liegen hier unseres Wissens noch nicht vor.

Die Sublimate bestehen aus langgestreckten, undeutlich begrenzten Kristallen mit Faserbruch in der Längsrichtung, die sich hie und da in scharf begrenzte, mit groben Spaltrissen in der Schmalrichtung versehene Kriställchen umwandeln.

Auslöschung: Gerade.

Interferenzfarben: Durchwegs 1. Ordnung bei den faserigen Kristallen; bei den anderen 1. und 2. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: $n\alpha'$ in der Schmalrichtung, $n\gamma'$ in der Längsrichtung.

Konoskop: Schnitte fast durchwegs senkrecht zur optischen Normalen. Sehr selten Achsenbilder: zweiachsig, optisch negativ.

Drehtisch nach FEDOROW: Kristalle liegen wirklich senkrecht zur optischen Normalen. Achsenwinkel nicht meßbar, da geeignete Kristalle sehr selten vorhanden sind.

Brechungsindizes: Bestimmung schwierig, Substanz löst sich sehr schnell in den Immersionsflüssigkeiten. Gegenüber Kanadabalsam: $n\alpha$ und $n\beta$ liegen $> 1{,}54$.

Kristallsystem: Vermutlich rhombisch.

Acetanilid.

Hier liegen bereits genaue kristallographische Bestimmungen vor. Danach ist die Substanz rhombisch, optisch positiv, mit Achsenwinkel $= 90°$. Bei starker Erhitzung entsteht eine monokline instabile Modifikation[18]). Indizes wurden bereits von zwei Seiten bestimmt[19]), nach MAYRHOFER: 1,506, 1,516, 1,627.

Die Sublimate bildeten prismatische, leistenförmige, zu-

[18]) Ztschr. f. Kristallogr., **40**, 483 (1905); **1**, 304 (1877); **10**, 9 (1885).

[19]) M. **31**, 409; Pharmaz. Monatsh., **5** (1926).

gespitzte Kristalle, die an den Längskanten oft zu Aggregaten verwachsen waren. Daneben häufig tafelige, flache Einzelkristalle.

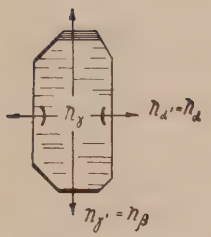


Fig. 15. Acetanilid.

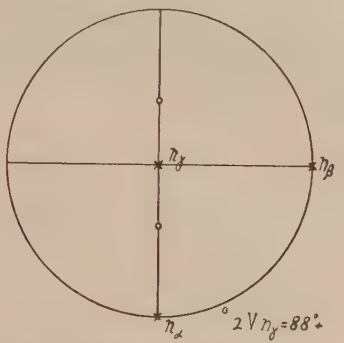


Fig. 16. Stereographische Projektion von Acetanilid.

Spaltbarkeit: Deutlich senkrecht zur Längserstreckung der Kristalle.

Auslöschung: Durchwegs gerade.

Interferenzfarben: 1. bis 3. Ordnung, selten auch höher (weiß höherer O.).

Schwingungsrichtungen: Längsrichtung // $n\gamma'$. Schmalrichtung // $n\alpha'$.

Konoskop: Einzelne, seltener auftretende Kristalle zeigen allgemeine Schnitte. Die allermeisten Kristalle zeigen Schnitte senkrecht zu einer Bisektrix. Zweiachsig. Achsenebene in der Schmalrichtung.

Drehtisch nach FEDOROW: Schnitte tatsächlich senkrecht zu einer (spitzen) Bisektrix. $2V = 88°$, optisch positiv.

Brechungsindizes: $n\alpha = 1{,}519$, $n\beta = 1{,}622$.

Ein Index von 1,506 konnte nicht gefunden werden.

Kristallsystem: Rhombisch.

Phenacetin.

Auch von dieser Substanz liegen schon einschlägige Bestimmungen vor. Danach ist Phenacetin monoklin, hat geneigte Dispersion und einen Achsenwinkel von $2V = 62°\ 14'$[20]). Bestimmun-

[20]) Ztschr. f. Kristallogr., **25**, 415 (1886).

gen von Brechungsindizes liegen auch schon vor[21]), nach MAYRHOFER[22]): 1,523, 1,530, 1,575, 1,587.

Die Sublimate bestanden aus viereckigen, tafeligen Blättchen, die in allen Richtungen dunkelgrau blieben; ferner aus einfachen und Doppelnadeln, letztere an der Schmalseite mit Einbuchtungen versehen.

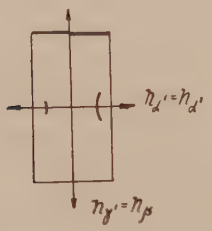


Fig. 17. Phenacetin.

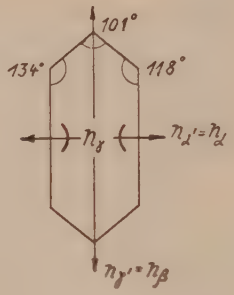


Fig. 18. Laktophenin.

Spaltbarkeit: Leicht in beiden Hauptrichtungen.

Auslöschung: Gerade, sehr selten schief.

Interferenzfarben: 1. und 2. Ordnung, selten höher.

Schwingungsrichtungen: $n\gamma'$ in der Längsrichtung, $n\alpha'$ in der Schmalrichtung.

Konoskop: Die allermeisten Kristalle zeigen Schnitte fast senkrecht zu einer optischen Achse: zweiachsig, optisch positiv. Achsenbilder sehr häufig. Spur der Achsenebene in der Schmalrichtung.

Dispersion: Nicht sehr deutlich, mit Immersion gut wahrzunehmen.

$$v > \varrho$$

Drehtisch nach FEDOROW: Die Schnitte zur optischen Achse sind etwas schief. Meßbar ist nur der absolute Wert $n\beta$, senkrecht dazu nur $n\alpha'$.

$$2V = 63°.$$

Indizes: $n\beta = 1{,}574$, $n\alpha' = 1{,}521$.

Kristallsystem: Monoklin.

[21]) M. 31, 410.

[22]) Pharmaz. Monatsh., 5, 84 (1926).

Laktophenin.

Von dieser Substanz liegen bereits Messungen von Brechungsindizes vor. MAYRHOFER[23]): 1,493, 1,534.

Die Sublimate bestanden aus prismatischen Kristallen, leistenförmig, zugespitzt, vorwiegend in dendritischen Aggregaten.

Auslöschung: Gerade.

Interferenzfarben: Gelb-grau 1. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: $n\gamma'$ in der Längsrichtung, $n\alpha'$ senkrecht dazu.

Konoskop: Sämtliche Kristalle zeigen Schnitte senkrecht zur spitzen Bisektrix. Zweiachsig, optisch positiv. Achsenebene senkrecht zur Längserstreckung.

Drehtisch nach FEDOROW: Der Achsenwinkel ist gut zu messen.

$$2V = 54^{0}.$$

Brechungsindizes: $n\alpha = 1{,}491$, $n\beta = 1{,}536$.

Kristallsystem: Rhombisch oder monoklin.

Dulzin.

Die Sublimate zeigen Farben 1. Ordnung, Schnitte senkrecht zur spitzen Bisektrix. Für genauere Beobachtungen und Bestimmungen sind dieselben aber nicht gut geeignet. Weil die Versuche, die Sublimate umzukristallisieren usw., nicht befriedigende Resultate ergaben, mußte für die genaue Untersuchung die Substanz herbeigezogen werden.

Die Substanz bildet zur Hauptsache längliche, viereckige, oft unregelmäßig begrenzte Kristalle.

Auslöschung: Gerade, hie und da infolge der faserigen Spaltbarkeit unvollkommen.

Spaltbarkeit: Sowohl in der Längsrichtung (faserig) als auch quer dazu.

Interferenzfarben: Eisengrau bis gelb 1. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: $n\gamma'$ in der Schmalrichtung, $n\alpha'$ in der Längsrichtung.

Konoskop: Schnitte durchwegs senkrecht zur spitzen Bisek-

[23]) Pharmaz. Monatsh., 5, 84 (1926).

trix. Zweiachsig, optisch positiv. Achsenebene in der Längsrichtung.

Drehtisch nach FEDOROW: Spur der Achsenebene in der Längsrichtung. $2V = 46°$.

Brechungsindizes: Sie liegen sehr nahe beieinander. $n\alpha = 1{,}585$, $n\beta = 1{,}589$.

Kristallsystem: Wohl rhombisch.

Saccharin.

Hier liegen bereits kristallographische Bestimmungen vor. Danach hat die Substanz starke Dispersion der optischen Achsen, ist rhombisch und kann sich bei gewissen Temperaturen wie ein einachsiger Kristall verhalten[24]). Nach anderen Angaben wurde auch schiefe Auslöschung beobachtet und das Kristallsystem als monoklin beschrieben mit optisch negativem Charakter[25]). Indizes nach MAYRHOFER[26]): 1,615 bis > 1,656.

Die Mikrosublimate bestanden zur Hauptsache aus dicken, rechteckigen Blättchen, welche oft mit kräftigen Rissen in der Diagonalrichtung und Einbuchtungen in der Schmalrichtung versehen waren. Daneben auch gekreuzte Zwillinge oder zu Aggregaten vereinigte Blättchen.

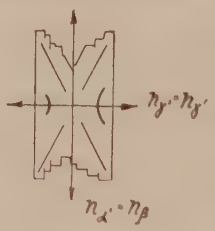


Fig. 19. Saccharin.

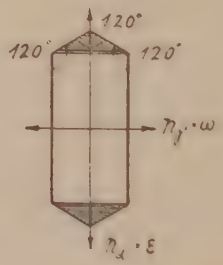


Fig. 20. Orthoform, neu.

Auslöschung: Gerade, oft in allen Richtungen grau bleibend.

Interferenzfarben: Hoch, oft weiß höherer Ordnung.

Schwingungsrichtungen: $n\gamma'$ in der Schmalrichtung, $n\alpha'$ in der Längsrichtung.

[24]) Ztschr. f. Kristallogr., **29**, 54 (1898); **4**, 637 (1880).
[25]) GROTH, Chem. Kristallogr., **3**, 441 (1910).
[26]) Pharmaz. Monatsh., **5**, 85 ff. (1926).

Konoskop: Schnitte immer schräg zu einer optischen Achse. Zweiachsig, optisch negativ. Sehr deutliche Dispersion der optischen Achsen.

$$\varrho > v$$

Drehtisch nach FEDOROW: Der Achsenwinkel konnte gemessen werden. Achsenebene in der Schmalrichtung.

$$2V = 88^{0}.$$

Brechungsindizes: Bestimmbar war nur der absolute Wert $n\beta$.

$$n\beta = 1{,}671.$$

Kristallsystem: Monoklin.

Orthoform.

In der Literatur werden hier oft drei bis vier Brechungsindizes angegeben[27]), nach MAYRHOFER: 1,515, 1,523, 1,582, 1,587.

Die Sublimate bestanden aus rechteckigen Täfelchen, die bei rascher Sublimation oft federförmige Aggregate bildeten; ferner aus kurzsäuligen Kristallen mit prismatischen bipyramidalen Abgrenzungen; daneben auch rechtwinkelige Durchwachsungszwillinge.

Auslöschung: Gerade und symmetrisch.

Interferenzfarben: 1. bis 3. Ordnung, bei den dicken Einzelkristallen bis weiß höherer Ordnung.

Schwingungsrichtungen: $n\gamma'$ // der Schmalrichtung, $n\alpha'$ in der Längsrichtung.

Konoskop: An den dicken Einzelkristallen Schnitte schief zur optischen Achse. Einachsig, optisch negativ. Die flachen, oft zu Aggregaten vereinigten Kristalle mit den niedrigen Interferenzfarben zeigen Schnitte parallel der optischen Achse.

Drehtisch nach FEDOROW: Die Untersuchung ergibt, daß die Substanz tatsächlich optisch einachsig ist.

Brechungsindizes: $n\gamma = \omega = 1{,}657$, $n\alpha = \varepsilon = 1{,}598$.

Auffallend sind die großen Unterschiede zu den Zahlen von MAYRHOFER; schon bei der Beschreibung der Sublimate wurden deutliche Unterschiede sichtbar.

Kristallsystem: Tetragonal.

[27]) Pharmaz. Monatsh., 5, 84 (1926).

Anaesthesin.

Über diese Substanz liegen noch keine einschlägigen Untersuchungen vor.

Die Sublimate bildeten rechteckige Täfelchen mit unvollkommen ausgebildeten Schmalseiten, häufig etwas eingebuchtet und mit einer Zone von Einschlüssen in der Längsrichtung versehen.

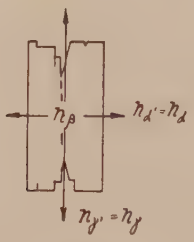


Fig. 21. Anaesthesin.

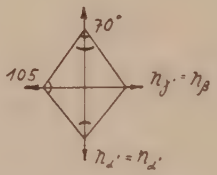


Fig. 22. Alypin.

Auslöschung: Durchwegs gerade.

Interferenzfarben: Weiß höherer Ordnung.

Schwingungsrichtungen: $n\alpha'$ in der Schmalrichtung, $n\gamma'$ in der Längsrichtung. (Schwierig zu sehen.)

Konoskop: Schnitte senkrecht zur optischen Normalen.

Drehtisch nach FEDOROW: Zweiachsig.

Brechungsexponenten: $n\alpha =$ zirka 1,52, $n\gamma > 1{,}74$. Wegen Löslichkeit in Immersionsflüssigkeiten nicht genau meßbar.

Alypin.

Auch hier liegen in der Literatur noch keine optischen Angaben vor.

Die Sublimate bestanden aus schlecht ausgebildeten, sphärolithischen Aggregaten, die sich bei längerem Liegen umwandelten in flache, vier- bis sechseckige Kristalle.

Auslöschung: Symmetrisch.

Interferenzfarben: 1. bis 3. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: Längere Diagonale // $n\alpha'$, kürzere // $n\gamma'$.

Konoskop: Schnitte schief zu einer optischen Achse. Zweiachsig, optisch negativ.

Drehtisch nach FEDOROW: Beobachtungen wegen Kleinheit und Löslichkeit der Kristalle unsicher.

Brechungsexponenten: Meßbar ist nur der absolute Wert $n\beta$ in Richtung der schmalen Diagonalen. $n\beta = 1{,}602$, $n\alpha' = 1{,}509$.

Kristallsystem: Monoklin.

Eucain B.

Auch hier liegt keine einschlägige Literatur vor.

Sublimate: Fiedrige Kristalle zu kugelig-büscheligen, sphärolithischen Aggregaten verwachsen, die sich beim Liegen zu unregelmäßigen, flachen Kristallen umwandeln.

Spaltbarkeit: Ausgesprochen in der Richtung senkrecht zur Längserstreckung.

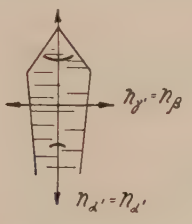


Fig. 23. Eucain B.

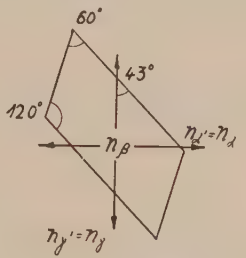


Fig. 24. Salicylsäure.

Auslöschung: Gerade in bezug auf die Spaltrisse.

Interferenzfarben: 1. bis 3. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: $n\alpha'$ in der Längsrichtung, $n\gamma'$ senkrecht dazu in Richtung der Spaltrisse.

Konoskop: Schnitte meist schief zu einer optischen Achse. Zweiachsig, optisch negativ. Spur der Achsenebene senkrecht zu den Spaltrissen.

Drehtisch nach FEDOROW: Der Achsenwinkel beträgt: $2V = 28°$. Bisektrix gegen Schnitt stark geneigt. Messung daher nicht sehr zuverlässig.

Brechungsexponenten: $n\alpha' = 1{,}506$, $n\beta = 1{,}605$.

Kristallsystem: Monoklin.

Holocain.

Wegen der für die kristalloptische Untersuchung ungeeigneten Sublimate, die auch durch Umkristallisieren nicht wesentlich ver-

ändert werden konnten, mußte für diese Untersuchungen die Reinsubstanz verwendet werden.

Die Substanz besteht vorwiegend aus rhombenförmigen, flachen Blättchen.

Auslöschung: Meistens schief (Winkel = 40° mit der Längskante), selten symmetrisch.

Interferenzfarben: 1. bis 2. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: $n\alpha'$ in der der Längserstrekkung benachbarten Auslöschungsrichtung, $n\gamma'$ senkrecht dazu.

Konoskop: Schnitte durchwegs senkrecht zur spitzen Bisektrix. Zweiachsig, optisch positiv.

Drehtisch nach FEDOROW: Spur der Achsenebene liegt in der der Längsentwicklung benachbarten Auslöschungsrichtung.

$$2V = 80°.$$

Brechungsexponenten: $n\alpha = 1{,}520$, $n\beta = 1{,}602$.

Kristallsystem: Monoklin.

Stovain.

Kristalloptische Literatur liegt unseres Wissens hier nicht vor.

Die Sublimate bestanden aus sphärolithischen Kristallen von dunkelgrünen und gelbgrünen Interferenzfarben (2. und höherer Ordnung). Für die folgenden Untersuchungen wurde die Substanz nach der Methode TUNMANN sublimiert und die Sublimate aus Aceton umkristallisiert. Sie bildeten flache Blättchen, federförmige Aggregate und eisblumenartige Kristalle.

Spaltbarkeit: Parallel der Schmalseite.

Auslöschung: Schief (18° mit der Längsrichtung).

Interferenzfarben: Vorwiegend 1. und 2. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: $n\alpha'$ in der der Längsrichtung benachbarten Auslöschungsrichtung, $n\gamma'$ in der der Schmalrichtung benachbarten Auslöschungsrichtung.

Konoskop: Schnitte senkrecht zur optischen Normalen.

Drehtisch nach FEDOROW: Zweiachsig.

Brechungsexponenten: $n\alpha = 1{,}514$, $n\gamma = 1{,}647$.

Kristallsystem: Monoklin.

Salicylsäure.

Die Substanz ist nach der Literatur monoklin mit schiefer Auslöschung von 42,5° [28]). Indizes nach MAYRHOFER[29]): 1,55, > 1,74.

Die Sublimate bestehen aus dicken, nadelförmigen Kristallen mit schiefen Endabgrenzungen.

Auslöschung: Vorwiegend schief (43° mit der Längskante). Selten an einzelnen schmalen Kristallen gerade.

Interferenzfarben: Mittlere Farben selten, häufig weiß höherer Ordnung.

Schwingungsrichtungen: $n\alpha'$ in der der Schmalrichtung benachbarten Auslöschungsrichtung, $n\gamma'$ in der der Längsrichtung benachbarten Auslöschungsrichtung.

Konoskop: Schief auslöschende Kristalle zeigen Schnitte senkrecht zur optischen Normalen. Sehr selten an gerade auslöschenden Kristallen Schnitte senkrecht zu einer optischen Achse. Zweiachsig, optisch negativ.

Drehtisch nach FEDOROW: Der Achsenwinkel war nicht zu messen, da die Kristalle mit Lagen senkrecht zu einer optischen Achse zu selten sind.

Brechungsexponenten: $n\alpha = 1{,}540$, $n\gamma > 1{,}74$.

Kristallsystem: Monoklin.

Aspirin.

In der Literatur als monoklin und optisch negativ beschrieben[30]). Indizes nach MAYRHOFER[31]): 1,551, 1,573, 1,653.

Die Sublimate bestehen aus großen, scharf begrenzten, tafeligen Kristallen, seltener auch aus unregelmäßigen Fiedern und länglichen Formen.

Spaltbarkeit: Sehr deutlich in Richtung der Längserstreckung.

Auslöschung: Immer gerade zur Längskante und zu den Spaltrissen.

Interferenzfarben: 1. bis 4. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: Schmalrichtung // $n\alpha'$, Längsrichtung // $n\gamma'$.

---

[28]) Ztschr. f. Kristallogr., **5**, 639 (1881).

[29]) Pharmaz. Monatsh., **5**, 84 (1926).

[30]) E. GILTA, Constantes cristallogr. Soc. chim. de Belgique, **35** (1926).

[31]) Pharmaz. Monatsh., **5**, 85 (1926).

Konoskop: Schnitte schief zur spitzen Bisektrix. Da der Achsenwinkel klein ist und der Austritt der Bisektrix für Trocken-

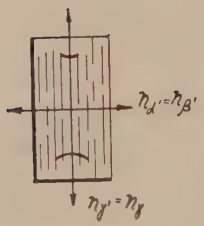


Fig. 25. Aspirin.

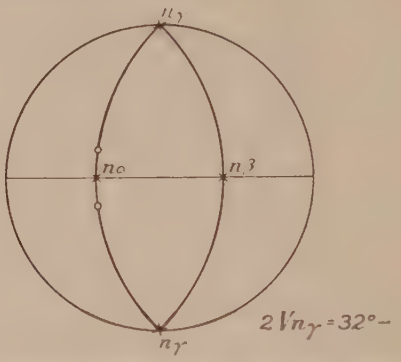


Fig. 26. Stereographische Projektion von Aspirin.

systeme gerade außerhalb des Gesichtsfeldes fällt, werden die Kristalle leicht für einachsig angesehen. Mit einer Immersion von der Apertur von 1,30 ist die Zweiachsigkeit einwandfrei festzustellen. Optisch negativ.

Drehtisch nach Fedorow: Kristalle sind zweiachsig. Achsenebene 42°, um $n\gamma$ gegenüber der Normalen der Auflagerungsfläche der Kristalle geneigt.

$$2V = 32°.$$

Brechungsexponenten: $n\beta' = 1{,}559$, $n\gamma = 1.652$.

Acetylsalicylsäure.

Die Untersuchung ergab die genau gleichen Resultate wie bei Original-Aspirin; nur wurde hie und da, besonders bei älteren Präparaten, das Auftreten von Nädelchen beobachtet, die eine Auslöschungsschiefe von 43° zeigten und aus Salicylsäure bestehen dürften.

Kristallsystem: Monoklin.

Salophen.

Von dieser Substanz wurden schon Brechungsindizes angegeben[32]), nach Mayrhofer: 1,575, > 1,66.

Die Sublimate bestanden aus ganz zarten Kristallen von undeutlichem Umriß, die vorwiegend in Aggregaten angeordnet

[32]) Pharm. Monatshefte, 5, 85 (1926).

waren und Interferenzfarben vom Grau 1. Ordnung zeigten. Da diese Kristalle zu wenig gut ausgebildet waren und durch Umkristallisieren mit organischen Lösungsmitteln keine besseren Formen erhalten wurden, mußte für die folgenden Bestimmungen die Substanz verwendet werden.

Die Substanz besteht aus vorwiegend flachen, rechteckigen Blättchen.

Auslöschung: Meistens schief (Winkel = 30° mit der Längskante), selten gerade.

Interferenzfarben: 1. bis 3. Ordnung, am Rande oft ganze Farbenskalen wahrnehmbar.

Schwingungsrichtungen: $n\alpha'$ in der der Schmalrichtung benachbarten Schwingungsrichtung, $n\gamma'$ senkrecht dazu.

Konoskop: Schnitte meist senkrecht zur optischen Normalen. An gerade auslöschenden Kristallen selten Schnitte senkrecht zur spitzen Bisektrix. Zweiachsig, optisch positiv.

Brechungsindizes: $n\alpha = 1{,}575$, $n\gamma = 1{,}667$.

Kristallsystem: Monoklin.

Salacetol.

Auch von dieser Substanz mußte wegen der ungeeigneten Kristallformen im Vakuumsublimat, welche aus organischen Lösungsmitteln immer wieder unverändert auskristallisierten, für die folgende Untersuchung die Substanz direkt verwendet werden.

Die Substanz besteht vorwiegend aus länglichen, viereckigen Kristallen.

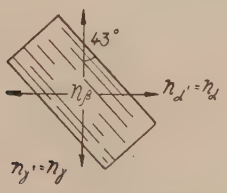


Fig. 27. Salacetol.

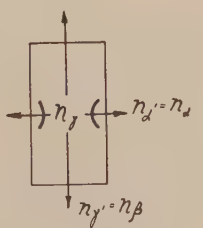


Fig. 28. Salacetol.

Spaltbarkeit: Deutlich in der Längserstreckung der Kristalle.

Auslöschung: Ein Teil der Kristalle löscht gerade aus,

Zusammenfassende

	Aussehen und Formen der Sublimate	Auslöschung	Interferenzfarben
Veronal	Leistenförmige, schräg begrenzte Kristalle, gelegentlich zu strahlig-büscheligen Aggregaten vereinigt. Ferner prismatische Kristalle.	gerade, selten schief	2.—3.0.
Luminal	Kristallblättchen, zu sphärolithischen Aggregaten vereinigt.	gerade	1.0.
Dial	Blättchen von rhombenförmigem Umriß und selten größere, unregelmäßig begrenzte Kristalle.	symmetrisch, schief	2.—3.0.
Phanodorm	Leistenförmige, zugespitzte Kristalle, meist parallel der Längskante zu Aggregaten verwachsen.	gerade, symmetrisch	1.—2.0.
Allylisopropylbarb. S.	Garbenförmig angeordnete, viereckige Blättchen; seltener leistenförmig zugespitzte Kristalle in Aggregaten.	schief, gerade	1.—3.0.
Sandoptal	Leistenförmige, zugespitzte, prismatische Kristalle, an den Längsseiten zu Aggregaten verwachsen.	gerade	1.—2.0.
Adalin	Langgestreckte, viereckige Blättchen, hie und da mit prismatischer Abgrenzung zu strahligen Büscheln vereinigt.	gerade	2. u. 3.0.
Nirvanol	Spitze und rosettenartige Doppelbüschel.	gerade	1.—4.0.
Bromural	Nadelförmige Kristalle, immer zu garbenförmigen Bündeln vereinigt.	gerade	1.—2.0.
Isopral	Dicke, säulenartig entwickelte Kristalle, die bei Zimmertemperatur rasch verdampfen.	gerade	1.—3.0.

Tabellen. I.

Einachsig zweiachsig	Optischer Charakter	Dispersion	$n\alpha$	$n\beta$	$n\gamma$	Andere Indizes	2 V	Kristallsystem
zweiachsig	negativ	—	1,463	1,550	1,576	—	36°	monoklin
zweiachsig	—	—	1,566	—	1,612	—	—	rhombisch?
zweiachsig	neutral	—	1,516	—		1,584	90°	monoklin
zweiachsig	positiv	—	1,526	—	1,620	1,552	68°	monoklin
zweiachsig	negativ	—	1,505	—	1,584	—	70°	monoklin
zweiachsig	—	—	1,516	—	1,581	—	—	monoklin oder rhombisch
zweiachsig	—	—	1,522	—	1,606	—	—	monoklin?
zweiachsig	negativ	—	—	1,63—1,645	1,63—1,645	—	62°	—
zweiachsig	"	—	—	1,520	1,581	—	50°	rhombisch
zweiachsig	"	—	—	—	—	—	74°	monoklin?

Zusammenfassende

	Aussehen und Formen der Sublimate	Auslöschung	Interferenzfarben
Neuronal	Flache, langgestreckte Platten und selten leistenförmige, zugespitzte Kristalle.	schief. selten gerade	1. u. 2.0.
Antipyrin	Aggregate von prismatisch-leistenförmigen, zugespitzten Kristallen.	gerade, schief	1.—3 0.
Pyramidon	Langgestreckte, undeutlich begrenzte Kristalle mit Faserbruch in der Längsrichtung und hie und da groben Spaltrissen in der Schmalrichtung.	gerade	1.—2 0.
Acetanilid	Breite, leistenförmige, zu Aggregaten verwachsene Kristalle; ferner flache Einzelkristalle.	gerade	1.—3.0.
Phenacetin	Viereckige, tafelige Blättchen, ferner einfache und Doppelnadeln.	gerade, schief	1. u. 2.0.
Laktophenin	Prismatische, leistenförmige, zugespitzte Kristalle, vorwiegend in dendritischen Aggregaten.	gerade, symmetrisch	1.0.
Dulzin	Kristallaggregate aus zarten, schmalen, lamellenförmigen Kristallen.	gerade	1.0.
Saccharin	Dicke, rechteckige Blättchen, oft mit kräftigen Rissen in der Diagonalrichtung und Einbuchtungen. Kleine Einzelkriställchen und Zwillinge.	gerade	weiß h. 0.
Orthoform	Flache, leicht zugespitzte, oft in Aggregaten angeordnete Kristalle, ferner große dicke Kristalle mit prismatischen und bipyramidalen Abgrenzungen. Zwillinge.	gerade	1.—3.0., hoch
Anaesthesin	Rechteckige Täfelchen mit unvollkommen ausgebildeten Schmalseiten und einer Zone von Einschl. in der Längsrichtung.	gerade	weiß h. 0.

Tabellen. II.

Einachsig zweiachsig	Optischer Charakter	Dispersion	nα	nβ	nγ	Andere Indizes	2 V	Kristallsystem
zweiachsig	positiv	—	1,516	—	1,583	—	64°	monoklin
zweiachsig	negativ	ν>ρ	—	—	»1,54	⟩1,54	56°	monoklin
zweiachsig	negativ	—	⟩1,549	—	»1,54	—	—	rhombisch?
zweiachsig	positiv	—	1,519	1,622	—	—	88°	rhombisch
zweiachsig	positiv	ν>ρ	—	1,574	—	1,521	63°	monoklin
zweiachsig	positiv	—	1,491	1,536	—	—	54°	rhombisch oder monoklin
zweiachsig	positiv	—	1,585	1,589	—	—	46°	rhombisch
zweiachsig	negativ	ν>ρ	—	1,671	—	—	88°	monoklin
einachsig	negativ	—	1,598	—	1,657	—	—	tetragonal
zweiachsig	—	—	zirka 1,52	—	⟩1,74	—	—	—

Zusammenfassende

	Aussehen und Formen der Sublimate	Auslöschung	Interferenzfarben
Alypin	Schlecht ausgebildete, sphärolithische Aggregate, beim Liegen in vier- und sechsseitige Kristalle sich umwandelnd.	symmetrisch	1.—3.0.
Eucain B	Kugelig-büschelige Aggregate, die sich beim Liegen zu unregelmäßigen flachen Kristallen umwandeln.	gerade	1.—3.0.
Holocain	Gekrümmte, nadelförmige Kristalle, meist zu Doppelbüscheln angeordnet.	schief, symmetrisch	1.—2.0.
Stovain	Große sphärolithische Aggregate.	schief	1. u. 2.0. u. höher
Salicylsäure	Dicke nadelförmige Kristalle mit schrägen Endabgrenzungen.	schief	hoch, weiß h. O.
Aspirin	Scharf begrenzte, tafelige Kristalle mit deutlicher Spaltbarkeit in der Längsrichtung. Ferner längliche Formen, selten kleine Nädelchen.	gerade	1.—4.0.
Salophen	Zarte, undeutlich begrenzte, zu Aggregaten vereinigte Kriställchen.	schief, gerade	1.—3.0.
Salacetol	Knäuelartig gewundene, dunkle Fäden.	schief, gerade	1.—3.0.

Tabellen. III.

Einachsig zweiachsig	Optischer Charakter	Dispersion	nα	nβ	nγ	Andere Indizes	2V	Kristallsystem
zweiachsig	negativ	—	—	1,602	—	1,509	—	monoklin
zweiachsig	negativ	—	—	1,605	—	1,506	28°	monoklin
zweiachsig	positiv	—	1,52	1,602	—	—	80°	monoklin
zweiachsig	—	—	1,514	—	1,647	—	—	monoklin
zweiachsig	negativ	—	1,54	—	> 1,74	—	—	monoklin
zweiachsig	negativ	—	—	—	1,652	1,559	32°	monoklin
zweiachsig	positiv	—	1,575	—	1,667	—	—	monoklin
zweiachsig	positiv	geneigt $v \gg \rho$	ca.1.52	—	ca. 1,65	—	70°	monoklin

ein anderer Teil schief (43° mit der Längskante). Einzelne Kristalle bleiben in allen Richtungen dunkelgrau.

Interferenzfarben: 1. bis 3. Ordnung.

Schwingungsrichtungen: $n\alpha'$ in der Schmalrichtung, resp. in der der Schmalrichtung benachbarten Auslöschungsrichtung, $n\gamma'$ senkrecht dazu.

Konoskop: An den schief auslöschenden Kristallen Schnitte senkrecht zur optischen Normalen. An den gerade auslöschenden Kristallen Schnitte senkrecht zur spitzen Bisektrix. Zweiachsig, optisch positiv. Spur der Achsenebene in der Schmalrichtung. Einzelne dunkel bleibende Kristalle zeigen Schnitte senkrecht zu einer optischen Achse.

Dispersion: Sehr starke Dispersion der optischen Achse.

$$v > \varrho$$

An den Kristallen mit Schnitten senkrecht zur spitzen Bisektrix sieht man deutlich geneigte Dispersion.

Drehtisch nach Fedorow: Der Achsenwinkel ist an den gerade auslöschenden Kristallen meßbar.

$$2V = 70°.$$

Brechungsexponenten: Sie sind schwer zu messen, da die Substanz in den meisten Immersionsflüssigkeiten sich sehr rasch löst.

$n\alpha$ zirka 1,52
$n\gamma$ zirka 1,65

Kristallsystem: Monoklin.

Schlußfolgerungen.

Aus den Resultaten unserer Untersuchungen dürfte sich ergeben, daß sowohl die Methoden der Mikrosublimation, als auch die der kristalloptischen Untersuchung bei Verwendung kleiner Substanzmengen mehr zu leisten vermögen, als bis jetzt in der Mikrochemie angenommen wurde. Die vorliegenden Untersuchungen verfolgten ein praktisches Ziel. Ihre Resultate sollten vor allem bei toxikologischen und pharmazeutisch-praktischen Analysen verwertet werden. Es zeigte sich, daß die optische Methode häufig erst in Verbindung mit der Mikrosublimation voll ausgewertet werden kann. Es können oft nicht einfach die beim Analysengang

nach STAAS-OTTO aus den Ausschüttelungen durch Abdampfen erhaltenen Rückstände verwendet werden, weil dieselben oft sirupös oder krustenförmig sind. Da zur optischen Untersuchung einigermaßen gut ausgebildete Kristalle zur Verfügung stehen müssen, dürfte die oft derartige Kristalle liefernde Mikrosublimationsmethode ein nicht zu unterschätzendes Hilfsmittel sein. Sie bietet ferner den Vorteil, daß ein und dieselbe Substanz bei der gleichen Sublimationsmethode im allgemeinen Kristalle ganz bestimmter Ausbildung und Lagerung liefert. Das Nachprüfen optischer Eigenschaften nach bereits vorhandenen Angaben bietet daher auch dem Nicht-Kristallographen keine allzu großen Schwierigkeiten.

Die Nachteile der Mikrosublimationsmethode liegen einerseits in der Möglichkeit einer Zersetzung der Substanz während des Vorganges, und andererseits darin, daß auch auf diesem Weg Isolierungen einzelner Substanzen aus Gemischen nicht immer durchgeführt werden können. Eine Zersetzung glauben wir durch die Wahl einer Vakuummethode weitgehend vermieden zu haben. Was die Möglichkeit einer Trennung anbelangt, so ergibt sich aus den ermittelten Sublimationstemperaturen, daß viele Substanzen bei ähnlich liegenden Wärmegraden sublimieren. Wir werden es in praxi oft mit gemischten Sublimaten zu tun haben. Es wurden daher auch Gemische, z. B. eine Verreibung von Veronal und Phenacetin, sublimiert, und es zeigte sich, daß die der Einzelsubstanz entsprechenden Kristallformen und Gruppierungen nebeneinander im Sublimat auftraten. So beachteten wir bei diesem Gemisch im Sublimat sowohl die schmalen, zu strahligen Aggregaten vereinigten Kriställchen des Veronals als auch die Blättchen und Nadeln des Phenacetins. Wenn wir bedenken, wie viele kristalloptische, individuelle Eigenschaften einer Substanz wir an Hand von Mikrosublimaten angeben können, so dürfen wir die Mikrosublimationsmethode nicht mehr als ein bloßes Reinigungsverfahren betrachten, wie dies etwa geschehen ist[33]). Sie stellt vielmehr dadurch, daß sie eine Identifizierung vieler Substanzen auf kristalloptischem Wege in verhältnismäßig einfacher Weise ermöglicht, ein wertvolles Hilfsmittel der Mikrochemie dar.

[33]) BEHRENS-KLEY, Organ. mikrochem. Analyse, 2. Aufl. (1922), S. 198.

Zur radiometrischen Mikroanalyse.

Sulfidbestimmung und Oxydimetrie.

Von **Rudolf Ehrenberg.**

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Göttingen.

(Eingelangt am 14. April 1930.)

Wie in den früheren Veröffentlichungen zur radiometrischen Mikroanalyse[1]) dargelegt worden ist, beruht die Methode auf der Hinausführung der analytischen Operationen auf eine Endfällung, bei der das radioaktive Bleiisotop Thorium B in Proportion zu der Menge des ausfallenden Niederschlages mitgefällt und der in Lösung verbliebene Anteil des strahlenden Elementes elektrometrisch bestimmt wird. Es wurden zwei Typen der Indikatorfällungen beschrieben, deren jede ihre besonderen Vorzüge und dementsprechende Anwendungsbereiche hat. Bei dem meistgebrauchten Verfahren wird die Endfällung als die eines schwer löslichen Bleisalzes mit einer definierten Bleisalzlösung ausgeführt und das in Lösung verbliebene Blei entweder gleich bei dieser Fällung („indizierte" Lösung) oder nachträglich nach Zusatz von indizierter (mit Thorium B versetzter) Bleilösung bestimmt. Das andere Verfahren beruht auf der für jeden Fall festzustellenden Tatsache der Mitfällung des Radio-Indikators mit der analytischen Fällung, z. B. mit Kalziumoxalat, hierbei wird der Indikator in eine konzentrierte Lösung des fällenden Reagens gebracht. Geeicht wird in allen Fällen direkt auf die analytisch gefragte Substanz.

In den bisherigen Anwendungen der Methode war von der Sulfidfällung noch nicht Gebrauch gemacht worden, dies soll im nach-

[1]) Biochem. Ztschr., **164**, 183 (1925); **172**, 10 (1926); **183**, 63 u. 68 (1927); **197**, 467 (1928); Ztschr. f. d. ges. exp. Med. **56**, 466; Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 61 (1929).

folgenden ergänzend dargestellt und damit vor allem der Anwendungsbereich der Methode auf die oxydimetrischen und speziell jodometrischen Verfahren ausgedehnt werden.

Die Sulfidfällung läßt sich für die beiden genannten Arten der Indikatorreaktion verwenden, für die zweite muß die Anwendbarkeit in jedem einzelnen Falle erwiesen werden, sie trifft zu z. B. für das Manganosulfid, wie folgendes Anwendungsbeispiel zeigt:

Ein in der üblichen Weise erzeugter Kaliumkobaltnitrit-Niederschlag wurde mit n/100-Kaliumpermanganat ohne Säurezusatz zersetzt, von dem braunen Niederschlag abzentrifugiert und mit konzentrierter indizierter Natriumsulfidlösung gefällt, die elektrometrische Bestimmung ergab von einer Kontrollaktivität von 16.000 vorhanden bei einem Kaliumgehalt von:

3,9	7,8 mgr/100 K
893	1440

Dieser Weg wurde bisher nicht weiterverfolgt, vielmehr das andere Verfahren, die Fällungen mit definierten Sulfid- und (indizierten) Bleilösungen, sehr brauchbar befunden. Die Herstellung der definierten Sulfidlösung geschieht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Zehntelnormallauge und Auffüllen zu $^1/_{500}$ Normalität. Es wurde 1 ccm n/10 NaOH (oder auch NH_3) im 50er-Kölbchen mit H_2S gesättigt, der gasförmige Schwefelwasserstoff abgesogen und das Kölbchen aufgefüllt. Die solcherart hergestellten Lösungen hatten stets gleichen Titer mit der n/500-Bleinitratlösung, sie halten sich natürlich nicht lange und werden daher unmittelbar vor der Verwendung hergestellt, bei der Einfachheit ist das ohne Einfluß auf die Bestimmungsdauer.

Diese Sulfidfällung von indiziertem Blei kann nun zwei Anwendungsarten zugeführt werden. Einmal kann in der mehrfach für andere Bleifällungen beschriebenen Weise ein Element der Schwefelammonium- und Schwefelwasserstoffgruppe bestimmt werden, wenn es im Konzentrationsbereich zwischen n/500 und n/1000 als Sulfid fällt. Das trifft für manche sicherlich nicht zu, so für Eisen, Mangan, Kobalt, es wurde im einzelnen nicht weiter untersucht. Von allgemeinerer Bedeutung erscheint dagegen die andere Anwendung, die des Schwefelwasserstoffes als Reduktionsmittel, also die oxydimetrische. Eine oxydimetrische Anwendung der radiometri-

schen Mikroanalyse war zwar schon früher angegeben, sie beruhte auf der Permanganattitration über die indizierte Fällung des verbleibenden Oxalats. Ihr gegenüber hat die Sulfidmethode den Vorzug größerer Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung, außerdem erlaubt sie eine Ausdehnung auf andere oxydimetrische Bestimmungen, vor allem auf die Jodometrie.

Die Fällungen werden in essigsaurer Lösung vorgenommen, der bei der Oxydation des Sulfids ausfallende Schwefel stört die radiometrische Bestimmung nicht. Im übrigen ergibt sich das Verfahren aus den nachstehenden Anwendungsbeispielen, aus denen auch zu ersehen ist, welche Mengenbereiche der Oxydantien den gewählten Sulfid- und Bleikonzentrationen entsprechen.

I. Bestimmung von freiem Jod.

Von einer m/250-Jodlösung werden folgende Verdünnungen hergestellt: 1. 1 : 0, 2. 1 : 1, 3. 1 : 3, 4. 1 : 5, 5. 1 : 9, von diesen Lösungen werden 0,5 ccm im Zentrifugenglas mit 1,0 ccm n 500-Natriumsulfidlösung versetzt, nach kurzem Stehen 1 ccm indizierte Bleilösung (n/500-Bleinitrat, etwa 25 ccm mit zehn Tropfen Eisessig versetzt und mit dem exponierten Platinblech beschickt) hinzugefügt. Von dem Bleisulfidniederschlag wird abzentrifugiert, 2 ccm der überstehenden Lösung werden eingedampft und ihre Strahlung an dem Einfadenelektrometer bestimmt. Die Zeitwerte für 60 Skalenteile von den Doppelbestimmungen der Lösungen sind:

Lösung	1.	2.	3.	4.	5.	Kontrolle (0 Fällung)
Sekunden	57,5	84	120,5	141,5	154	54
	58	85,5	120,5	142,5	154,5	

Umgerechnet auf Kubikzentimeter n 250-Jod- und Aktivität:

0,5	0,25	0,125	0,083	0,050	Kontrolle
103	70	50	44,2	39,0	111

II. Permanganatbestimmung.

Die Bestimmung wird analog der voranstehenden angesetzt, im folgenden Anwendungsbeispiel werden je 0,5 ccm einer n 100-Kaliumpermanganatlösung in folgenden Verdünnungen vorgelegt: 1. 1 : 0, 2. 3 : 1, 3. 2 : 1, 4. 2 : 2, 5. 1 : 2.

Zeitwerte für 60 Skalenteile:

Lösung	1.	2.	3.	4.	5.	Kontrolle
Sekunden	59	94	184	515	2320	46
	57	98	166	370	2310	
	58	94	180	700	2180	

Umgerechnet auf Kubikzentimeter n/100-Permanganat und Aktivitätsmittel:

0,5	0,374	0,333	0,250	0,165	Kontrolle
1033	638	333	116	28	1302

III. Bestimmung von Eisen in Ferriverbindungen.

Der Ansatz unterscheidet sich von den beiden bisherigen darin, daß nur je 0,5 ccm Sulfid- und Bleilösung zugesetzt sowie 1 ccm eingedampft wurde. Vorgelegt wurde je 0,5 ccm einer n/50-Eisenchloridlösung in folgenden Verdünnungen: 1. 2,5 : 2, 2. 2 : 2, 3. 2 : 2,5, 4. 2 : 2,7.

Zeitwerte für 60 Skalenteile:

Lösung	1.	2.	3.	4.	Kontrolle
Sekunden	47	79	186	270	27,5
	47	80	182	224	

Umgerechnet auf mgr/1000 Fe und Aktivitätsmittel:

102,6	92,5	82,1	78,7	Kontrolle
128	67	32,6	24	218

IV. Bestimmung von Kupfer in Cupriverbindungen.

Ansatz wie vorstehend, vorgelegt je 0,5 ccm einer n/100-Kupfersulfatlösung in folgenden Verdünnungen: 1. 2 : 0,5, 2. 2 : 1, 3. 2 : 1,5, 4. 2 : 2, 5. 2 : 2,5.

Zeitwerte für 60 Skalenteile:

Lösung	1.	2.	3.	4.	5.	Kontrolle
Sekunden	24	31	48	90	199	23
	22	27	44	91	215	
	23	31	48	88	227	

Umgerechnet auf mgr/1000 Cu und Aktivitätsmittel:

127,3	109,4	93,9	82,1	73,0	Kontrolle
766	577	364	221	87	766

Während die Aktivitätsmengenkurven für die Jod- und Kupferbestimmung praktisch geradlinig verlaufen, ist bei der Permanganat- und Eisenbestimmung die relative Aktivitätsabnahme in den verschiedenen Mengenbereichen nicht konstant, sie verringert sich bei den kleinen Mengen. Hier muß die Eichkurve für den Meßbereich, in dem man die Bestimmungen ausführen will, besonders festgelegt werden.

Beiträge zur Spurensuche.

Von **F. Feigl.**

Aus dem 2. chem. Universitäts-Institut, Wien.

(Eingelangt am 26. April 1930.)

Alle Methoden der qualitativen Mikroanalyse, durch die eine weitgehende Unabhängigkeit von der Menge des Untersuchungsmateriales herbeigeführt werden soll, haben zwei grundsätzlich verschiedene Aufgaben in Betracht zu ziehen.

Zunächst die, in möglichst kleinen Substanzmengen solche Bestandteile schnell und sicher zu erkennen, die nach ihrer absoluten Menge nicht wesentlich voneinander verschieden sind. Zahlreiche Arbeiten und eine umfangreiche Literatur[1]) berücksichtigen diese Aufgabe; wenngleich zur Lösung derselben, durch optische Betrachtung von Niederschlägen, durch besondere Art der Filtration usw., vielfach andere Methoden zur Anwendung gelangen als in der Makroanalyse, so stellt diese Art der mikrochemischen Analyse hinsichtlich der Forderung, die man an ihre Ergebnisse stellt, im wesentlichen nichts anderes dar als eine Parallelverschiebung der Makroanalyse in das Gebiet kleinster Substanzmengen. Es ist wohl überflüssig, an dieser Stelle zu betonen, welchen Wert diesbezügliche mikrochemische Methoden in Hinblick auf Material- und Zeitersparnis besitzen. Vielfach bieten sie ja die einzige Möglichkeit, um ohne Beschädigung des Untersuchungsmateriales oder beim Vorliegen geringer Quantitäten desselben exakte Schlüsse zu ziehen.

Die zweite Aufgabe der qualitativen Mikroanalyse betrifft die Auffindung geringer Stoffmengen, die mit großen Mengen anderer

[1]) Vgl. vor allem F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, II. Aufl. (1926); Mikrochemisches Praktikum (1924).

Stoffe vergesellschaftet vorliegen. F. EMICH[2]) hat hierfür die treffende Bezeichnung „Spurensuche" eingeführt. Es scheint, daß dieser Aufgabe der mikrochemischen Analyse bisher nicht dieselbe Aufmerksamkeit zugewendet worden ist wie der zuerst genannten. Zum Teile rührt dies davon her, daß früher nicht so häufig wie jetzt ein aktuelles Bedürfnis dafür bestand, nach Stoffen zu suchen, deren Menge nur einen außerordentlich kleinen Bruchteil eines anderen Stoffes ausmacht. Sofern sich daher die Notwendigkeit ergab, geringfügige Verunreinigungen oder Beimengungen in Stoffen zu erkennen, wurden in der Regel größere Mengen des Untersuchungsmateriales zur Aufarbeitung gebracht. Die Erkenntnis der Wichtigkeit kleinster Stoffmengen für Eigenschaftswerte ist erst jüngeren Datums. Heute wissen wir, daß vielfach geringfügige Beimengungen die physikalischen Eigenschaften von Werkstoffen im günstigen und ungünstigen Sinne zu beeinflussen vermögen, und daß auch in Arzneimitteln (Reinheitsreaktionen der Arzneibücher) sowie im belebten Organismus geringe Mengen bestimmter Stoffe von größerer Bedeutung sein können als viele Stoffe, deren Nachweis keinerlei Schwierigkeiten bereitet. An die Analytiker ergeht daher immer häufiger die Forderung nach der schnellen und sicheren Erkennung von Stoffspuren.

Von chemischen Untersuchungen, die der Spurensuche dienen sollen, muß größtmögliche Empfindlichkeit und weitgehende Spezifität verlangt werden. Die Befürchtung, daß eine Reaktion „überempfindlich" sein könne, fällt bei der Spurensuche wohl ganz weg. Vielmehr ist der Umstand zu beachten, daß hierbei das Gebiet der „unsicheren Reaktion", wie F. EMICH[3]) den Bereich der ungewissen Nachweisbarkeit genannt hat, im ungünstigen Sinne verschoben wird, das heißt, daß die Empfindlichkeit eines Nachweises herabgesetzt wird. Leider sind die Fälle recht selten, in denen man von einer völligen Unbeirrbarkeit einer Reaktion sprechen darf; auch gänzlich „indifferente" Stoffe können in mitunter gar nicht allzu großen Konzentrationen aus zum Teil noch unbekannten Gründen eine wesentliche Herabsetzung der Empfindlichkeit von Nachweisen bewirken; daß dies gerade bei Spurennach-

[2]) Lehrbuch der Mikrochemie, Vorwort zur 2. Aufl., 5 (1926).
[3]) Ber., **43**, 10 (1919).

weisen von Wichtigkeit ist, bedarf keiner Erläuterung und es erhellt daraus die Wichtigkeit der Kenntnis derzeit noch vielfach fehlender statistischer Daten bei Nachweisreaktionen, vor allem die Kenntnis der sogenannten „Grenzverhältnisse“[4]). Von besonderem Werte für Spurennachweise dürften solche Reaktionen sein, bei denen ein Stoff durch seine katalytische Wirkung erkennbar wird, denn im Wesen der Katalyse liegt ja gerade die spezifische Wirkung kleiner Stoffmengen. In allen Fällen, in denen katalytische Reaktionen verwendet worden sind, haben sich auch tatsächlich stets so niedere Erfassungsgrenzen erzielen lassen, wie es mikrochemische Nachweise verlangen.

Um Spurennachweise durchzuführen, werden wir demnach alles daranzusetzen haben, um die Empfindlichkeit und Spezifität von Reaktionen zu erhöhen; im nachfolgenden sei als Erläuterung zu dieser Forderung über einige Versuche berichtet, bei denen es gelungen ist, durch geeignete Maßnahmen bestimmte Aufgaben der Spurensuche zu lösen.

1. Nachweis von Spuren Chromat in Kaliumpermanganat.

In der chemischen Literatur sind keine Angaben darüber enthalten, auf welche Weise Spuren von Chromat in Kaliumpermanganat (fest oder in Lösung) nachweisbar sind. Um die Lösung dieser Aufgabe handelte es sich gelegentlich einer Schiedsanalyse, durch die der Nachweis eines geringfügigen Chromatgehaltes in Permanganatlaugen einwandfrei zu führen war.

Für den Nachweis von Chromat steht die von P. Cazeneuve[5]) beschriebene, überaus empfindliche und auch weitgehend spezifische Reaktion mit Diphenylkarbazid zur Verfügung, die bekanntlich in schwefelsaurer Lösung zu intensiv gefärbten Verbindungen führt, deren Konstitution bisher nicht bekannt ist. Bei Anwesenheit von Permanganaten ist dieser Nachweis sowohl wegen der Eigenfarbe des Permanganations als auch wegen dessen Oxydationswirkung nicht möglich. Die Reduktion von MnO_4' zu $Mn^{\cdot\cdot}$-Ion bietet im vorliegenden Falle insofern Schwierigkeiten, als durch die Mehrzahl aller Reduktionsmittel in saurer Lösung nicht nur Perman-

[4]) Vgl. N. A. Schoorl, Ztschr. f. analyt. Chem., **47**, 209 (1908).

[5]) C. rend., **131**, 346 (1900).

ganate, sondern auch Chromate reduziert werden; eine Reduktion in alkalischer Lösung war aber deshalb nicht angängig, weil, wie diesbezügliche Versuche ergaben, der hierbei entstehende Braunstein kleine Chromatmengen hartnäckig zurückzuhalten vermag. Nach zahlreichen Versuchen wurde schließlich festgestellt, daß Natriumazid, bezw. die Stickstoffwasserstoffsäure ein Reduktionsmittel darstellt, welches bei Zimmertemperatur auf Chromat nicht einwirkt, hingegen Permanganat momentan in Manganosalz überführt, wonach sich dann die Diphenylkarbazidreaktion unmittelbar anschließen läßt.

Der Nachweis von Spuren Chromat neben Permanganat läßt sich als Tropfenreaktion auf einer Tüpfelplatte folgendermaßen ausführen:

In die Vertiefung einer Tüpfelplatte wird ein Tropfen der Probelösung mit einem Tropfen Schwefelsäure (1 : 1) vermengt und ein Stäubchen Natriumazid eingetragen; es erfolgt sofort Reduktion von Permanganat unter lebhafter Stickstoffentwicklung und Entfärbung der vordem violetten Lösung. Wird nun ein Tropfen einer alkoholischen Diphenylkarbazidlösung zugesetzt, so tritt, je nach der Menge des etwa anwesenden Chromats, sofort oder nach einer Minute langem Stehen eine Violett- bis Rotfärbung auf.

Mit Hilfe dieser Reaktion konnten noch 0,5 γ Kaliumchromat neben der 6000fachen Menge Kaliumpermanganat erkannt werden.

2. Nachweis von Nickelspuren in Kobaltsalzen.

(Nach Versuchen von Herrn H. J. Kapulitzas.)

Als empfindliche und weitgehend spezifische Reaktion auf Nickel gilt die Umsetzung mit α-Dioxymen, z. B. mit Dimethylglyoxim, die zu roten unlöslichen Nickelverbindungen führt. In reinen Nickellösungen als Tüpfelreaktion durchgeführt, ergibt sich eine Erfassungsgrenze von 1,5 γ Nickel. Beim Aufbringen eines Tropfens einer Nickelsalzlösung auf mit Dimethylglyoxim durchtränktem Papier ist sogar noch die Erkennung von Nickel bei einer Verdünnung 1 : 3,300.000 möglich. In der chemischen Literatur ist nicht nachdrücklich darauf verwiesen, daß die Erkennung kleiner Nickelmengen bereits neben relativ nicht allzu großen Mengen Kobalt versagt. Ursache hierfür ist einerseits der Verbrauch an

Reagens infolge Bildung löslicher Komplexsalze des Kobalts, anderseits der Umstand, daß Nickeldimethylglyoxim durch Kobalt-Dimethylglyoximverbindungen peptisiert oder sonstwie in Lösung gehalten wird. Beim Nachweis von kleinen Nickelmengen ist ferner der Umstand zu beachten, daß Kobalt- und Eisen(III)salze, die für sich allein mit Dimethylglyoxim keine unlöslichen Verbindungen liefern, bei gleichzeitiger Gegenwart einen braunen Niederschlag bilden, der nach J. G. WEELDENBURG[6]) eine Komplexverbindung zwischen Eisen, Kobalt und Dimethylglyoxim darstellt.

Für den Nachweis von wenig Nickel neben viel Kobalt ist von P. A. ROLLET[7]) ein Verfahren ausgearbeitet worden, dem eine Farbreaktion zwischen Nickel, Dimethylglyoxim bei Gegenwart von Oxydationsmitteln zugrunde liegt, auf die der eine von uns[8]) zuerst aufmerksam gemacht hat. Nach unseren Erfahrungen versagt die erwähnte Reaktion zuweilen, wenn es sich darum handelt, in Kobaltsalzen Spuren von Nickel nachzuweisen. Zur Lösung dieser Aufgabe hat sich das nachstehend beschriebene Verfahren bewährt, mit dessen Hilfe es gelingt, Nickel neben beliebig großen Kobaltmengen zu erkennen.

Der Ausarbeitung dieses Spurennachweises sind folgende Überlegungen zugrunde gelegt worden:

Nickel- und Kobaltsalze bilden mit Kaliumcyanid stabile Komplexverbindungen, und zwar entsteht einerseits $K_2[Ni(CN)_4]$, anderseits zunächst $K_2[Co(CN)_4]$, das bei Gegenwart von Luft oder von Oxydationsmitteln schnell in die Verbindung $K_3[Co(CN)_6]$ übergeht. Die letztgenannte Verbindung ist gegenüber Dimethylglyoxim vollständig stabil. Hingegen ist das Nickelcyanid, $Ni(CN)_2$, mit Dimethylglyoxim in die bekannte rote Nickelverbindung überführbar, und lediglich bei Anwesenheit von überschüssigem Kaliumcyanid wird durch Komplexbildung die Konzentration des Nickelions so weit herabgesetzt, daß das Löslichkeitsprodukt des Nickeldimethylglyoxims nicht mehr erreicht werden kann. Es ist demnach möglich, aus einer kaliumcyanidhaltigen Nickellösung das Nickel mittels Dimethylglyoxim zu fällen, wenn man für eine

[6]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas, **43**, 465 (1924).
[7]) C. rend., **183**, 212 (1926); c. B., II, 1671 (1926).
[8]) F. FEIGL, Ber., **57**, 758 (1924).

Entfernung des überschüssigen Kaliumcyanids Sorge trägt. Diese Entfernung gelingt leicht und schnell durch Zusatz von Formaldehyd. Bekanntlich bildet Kaliumcyanid mit Formaldehyd gemäß

$$KCN + CH_2O \longrightarrow H_2C\begin{matrix}OK\\CN\end{matrix}$$

Cyanhydrin[8a]), und durch die Bildung dieser Verbindung wird nun das Gleichgewicht

$K_2[Ni(CN)_4] \rightleftarrows Ni(CN)_2 + 2\,K^{\cdot} + 2\,CN^{\prime} \rightleftarrows Ni^{\cdot} + 2\,K^{\prime} + 4\,CN^{\prime}$

so weit zugunsten der Nickelionbildung verschoben, daß eine vollständige Fällung des Nickels auf Zusatz von Dimethylglyoxim erfolgen kann. Da die Verbindung $K_3[Co(CN)_6]$ auch gegenüber Formaldehyd völlig beständig ist, so kommt es beim Nachweis von Nickelspuren in Kobaltsalzen lediglich darauf an, die Aldehyd- und Dimethylglyoximeinwirkung erst zu einem Zeitpunkt einsetzen zu lassen, in dem bereits alles Kobalt in das stabile Kobaltcyanid übergeführt ist. Dies kann in einfacher Weise sowohl in Form einer Eprouvetten- (a) als auch in Form einer Tüpfelreaktion (b) erfolgen:

a) Etwa 5 ccm der zu prüfenden Lösung werden mit Kaliumcyanid versetzt, bis der zunächst entstehende Niederschlag wieder gelöst ist. Hierauf werden einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt und erwärmt, bis eine gelbe Lösung, herrührend von $K_3[Co(CN)_6]$, entsteht. Zu der noch warmen Lösung wird eine Messerspitze festes Dimethylglyoxim zugesetzt und solange eingeengt, bis die Lösung dickflüssig geworden ist; hierauf werden einige Tropfen Formaldehyd (40%ig) zugesetzt; die Lösung wird nun erkalten gelassen und dann mit Äther ausgeschüttelt; bei Anwesenheit von Nickel entsteht an der Trennungsfläche Äther—Wasser ein roter Saum von Nickeldimethylglyoxim.

b) Ein etwa linsengroßes Korn des zu prüfenden wasserlöslichen Kobaltsalzes (ca. 0,05 bis 0,06 g) sowie eine ebenso große Menge von nickelfreiem Kobaltsalz werden in zwei nebeneinander liegenden Vertiefungen der Tüpfelplatte in je 1 bis 2 Tropfen Wasser gelöst und dann tropfenweise mit einer konzentrierten Kaliumcyanidlösung unter Umrühren versetzt, bis der zunächst entstandene Niederschlag wieder in Lösung gebracht ist. Dann

[8a]) Vgl. hierzu die Angaben von E. Schulek, S. 260 dieser Zeitschrift.

werden zur Überführung in die Kobaltiverbindung 1 bis 2 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt und unter Umrühren stehengelassen, bis die Lösung hellgelb (Farbe des $[Co(CN)_6]'''$-Ions) geworden ist, was in wenigen Minuten der Fall ist. Nun wird eine Messerspitze festes Dimethylglyoxim und hernach Formaldehyd (einige Tropfen) zugegeben und umgerührt. Bei Anwesenheit von Nickel färbt sich die Lösung orangerot, bezw. es fällt rotes Nickeldimethylglyoxim aus. Die mit dem nickelfreien Präparat angestellte Parallelprobe bleibt unverändert gelb und gestattet, durch Vergleich sehr geringe, durch Nickelspuren bedingte Farbunterschiede zu erkennen.

Zum Nachweis von Nickelspuren in Lösungen, die gleichzeitig Kobalt- und Eisen(3)salze enthalten, hat sich folgendes Verfahren bewährt: 1 bis 2 Tropfen der zu untersuchenden Lösung werden in ein EMICH'sches Spitzenröhrchen gebracht, erwärmt und mit gesättigter Kaliumcyanidlösung versetzt, bis der zunächst entstehende Niederschlag wieder in Lösung geht; hierauf wird eine Messerspitze festes Dimethylglyoxim und einige Tropfen Formaldehyd zugegeben, mit einem dünnen Glasstäbchen verrührt und zentrifugiert. Bei Anwesenheit von Nickel ist das abgesetzte Dimethylgoxim durch das Nickeldimethylgloxim rot angefärbt.

Darstellung von absolut nickelfreien Kobaltsalzen.

10 g eines „nickelfreien" Kobaltsalzes werden in Wasser gelöst und in der Wärme solange mit einer konzentrierten Kaliumcyanidlösung versetzt, bis der zunächst entstandene Niederschlag wieder gelöst und eine klare, grüngelbe Lösung entstanden ist. Hierauf wird zwecks Überführung in $K_3[Co(CN)_6]$ 3%iges Wasserstoffsuperoxyd zugefügt und einige Minuten gekocht. Die Lösung soll honiggelb werden. Tritt die Umfärbung nicht ein, so ist noch Wasserstoffsuperoxyd zuzufügen. Sollte es zur Bildung geringer Niederschlagsmengen kommen, so filtriert man ab und engt das Filtrat so weit ein, bis es dickflüssig wird. Dann wird ein Überschuß von festem Dimethylglyoxim zugesetzt und zu der lauwarmen Lösung unter gutem Umrühren 40%iges Formaldehyd zugefügt. Es fällt nun beim Erkalten Nickeldimethylglyoxim neben festem Dimethylglyoxim aus. Nach einstündigem Stehen wird filtriert, das nickelfreie Filtrat am Sandbad zur Trokkene verdampft und unter ständigem Rühren vorsichtig weiter erhitzt, bis die Masse zu verkohlen beginnt und ganz schwarz erscheint. Man läßt ein wenig erkalten, verrührt mit warmem Wasser zu einem Brei, setzt dann konzentrierte Salzsäure hinzu und erwärmt 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbad. Hierauf wird verdünnt und filtriert. Das Filtrat wird aufgehoben. Der Rückstand wird nach Trocknen abgeglüht, mit Wasser zu einem Brei verrührt, mit Salzsäure behandelt,

nach Verdünnung filtriert und die beiden Filtrate vereinigt. Aus ihnen läßt sich nun durch Kalilauge Kobalthydroxyd fällen, welches nach gründlichem Waschen durch Abglühen in das Oxyd und durch Reduktion im Wasserstoffstrom in metallisches Kobalt überführbar ist. Durch Auflösen des gewaschenen Oxyds oder des Metalles in Säure und Auskristallisation lassen sich dann nickelfreie Kobaltsalze herstellen, die zur Anstellung der Parallelversuche (siehe oben) erforderlich sind.

3. Nachweis von Spuren Schwefelwasserstoff im Wasser.

(Nach Versuchen von Frl. L. Weidenfeld.)

Zum Nachweis von Spuren Schwefelwasserstoff in Gebrauchswassern wird bekanntlich die Methylenblaureaktion nach E. Fischer[9]) verwendet, welche in 1 Liter Wasser noch einen Gehalt von 0,018 mg Schwefelwasserstoff durch die Farbstoffbildung aufzufinden erlaubt. Bei Schwefelwasserstoffmengen, die von der obigen Erfassungsgrenze nicht zu weit entfernt sind, ist es stets erforderlich, den Nachweis in einem halben bis einem Liter Wasser zu führen; geringere Mengen können nicht erkannt werden, da ein Einengen sowohl wegen der Verflüchtigung von Schwefelwasserstoff als auch wegen der hierbei erfolgenden Oxydation untunlich ist. Bei getrübten Wasserproben ist ferner die Erkennung einer geringfügigen Methylenblaubildung naturgemäß erschwert. Es dürfte deshalb der nachfolgend beschriebene Schwefelwasserstoffnachweis von einigem Interesse sein, da er es gestattet, in sehr einfacher Weise noch kleinere Schwefelwasserstoffmengen zu erfassen, als es durch die Methylenblaureaktion möglich ist.

Dem Nachweis liegt die dem sulfidisch gebundenen Schwefel eigentümliche, zuerst von E. Raschig[10]) beobachtete, katalytische Beschleunigung der Reaktion $2NaN_3 + J_2 \rightarrow 2NaJ + 3N_2$ zugrunde, worüber an anderer Stelle berichtet worden ist. Spuren von Sulfiden setzen die vorstehende, für sich allein nur unmeßbar langsam verlaufende Reaktion in Gang und können durch die Bildung des bei der Katalysenreaktion entstehenden Stickstoffes erkannt werden[11]). Versucht man, durch unmittelbaren Zusatz einer Natriumazid-Jodjodkalilösung Schwefelwasserstoffsäure im Wasser nachzuweisen, so versagt dieser Nachweis infolge der Verdünnung bereits bei einer Grenzkonzentration 1 : 400.000. Hin-

[9]) Ber., **16**, 2234 (1883).
[10]) Ber., **48**, 2088 (1915).
[11]) F. Feigl, Ztschr. f. analyt. Chem., **73**, 321 (1928).

gegen läßt sich durch einen einfachen Kunstgriff in noch verdünnteren Lösungen eine Anreicherung des Sulfidschwefels erzielen, und zwar durch Ausschütteln einer Wasserprobe mit einem Tropfen Quecksilber. Durch diese Behandlung bildet sich auf der Oberfläche des Quecksilbers ein bei kleinen Schwefelwasserstoffmengen dem freien und bewaffneten Auge nicht sichtbares Sulfidhäutchen, das aber bereits ausreichend ist, um nach Abgießen des Wassers durch die Azid-Jod-Katalyse erkannt zu werden.

Die Ausführung des Schwefelwasserstoffnachweises ist folgendermaßen vorzunehmen:

10 ccm des zu prüfenden Wassers werden mit einem Quecksilbertropfen in einer mit einem eingeriebenen Stöpsel verschließbaren Hartglaseprouvette geschüttelt; hiernach wird die über dem Quecksilbertropfen stehende Lösung abgegossen und das Quecksilber in einem kleinen Glasschälchen oder auf einem Uhrglas mit Jod-Azid-Lösung überdeckt. Durch das Auftreten von Stickstoffbläschen werden noch 0,05 γ Schwefelwasserstoff in 10 ccm Wasser angezeigt. Durch die Methylenblaureaktion lassen sich im gleichen Volumen lediglich 2,5 γ Schwefelwasserstoff erkennen.

Noch kleinere Schwefelwasserstoffgehalte können in einer großen Wassermenge erkannt werden, wenn man das Wasser portionenweise mit dem gleichen Quecksilbertropfen ausschüttelt und diesen mit der Jod-Azid-Reaktion prüft.

4. Nachweis von Spuren freien Schwefels in Schwefelkohlenstoff.

Für den Nachweis von freiem Schwefel in Schwefelkohlenstoff kann das unter 3. beschriebene Verfahren Anwendung finden, das heißt Anreicherung von Schwefel an einem Quecksilbertropfen in Form von Quecksilbersulfid und Identifizierung desselben durch die Jod-Azid-Reaktion. Die Umsetzung von Quecksilbermetall mit in Schwefelkohlenstoff gelöstem Schwefel ist erstmalig von E. Obach[12]) beobachtet und zum Nachweis von Schwefel in Schwefelkohlenstoff herangezogen worden; bekanntlich erfolgt ja auch die Reinigung des Schwefelkohlenstoffes von darin gelöstem Schwefel durch Ausschütteln mit Quecksilber. Die Bildung von Quecksilber-

[12]) Journ. f. prakt. Chem., **18**, 258 (1878).

sulfid ist bei beträchtlichen Schwefelmengen durch das Auftreten eines schwarzen Häutchens, bei kleineren Schwefelmengen durch einen irisierenden Belag auch ohne Jod-Azid-Reaktion zu erkennen; die Angaben Obach's, daß durch diesen Quecksilbersulfidbelag in 30 ccm Schwefelkohlenstoff noch 0,0003 mg Schwefel zu erkennen seien, konnten wir jedoch nicht bestätigen; schon weitaus größere Mengen sind optisch nicht mehr zu erkennen. Lediglich durch die Jod-Azid-Reaktion ist eine für die Aufgabe der Spurensuche ausreichende Erfassungsgrenze zu erreichen. Der Quecksilbertropfen, welcher nach Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff auf Anwesenheit von Quecksilbersulfid zu prüfen ist, muß von Schwefelkohlenstoff vollständig befreit werden, da Schwefelkohlenstoff gleichfalls die Jod-Azid-Reaktion zu katalysieren vermag[13]); dieser Umstand wird bei der nachfolgenden Ausführungsform beachtet:

10 ccm der Schwefelkohlenstofflösung werden mit einem Tropfen Quecksilber in einer eingeschliffenen Hartglasprouvette geschüttelt, die Lösung abgegossen, das Quecksilber zur Entfernung des daran haftenden Schwefelkohlenstoffes in ein Schälchen gebracht und dieses in ein siedendes Wasserbad getaucht. Nach Verdampfung des Schwefelkohlenstoffes und Erkalten wird der Quecksilbertropfen auf einem Uhrglas mit Jod-Azid-Lösung übergossen, wobei sich bei Anwesenheit von Quecksilbersulfid Stickstoffbläschen an der Metalloberfläche festsetzen:

Auf diese Weise können noch 0,01 γ Schwefel in 10 ccm Schwefelkohlenstoff nachgewiesen werden.

Statt des vorstehend beschriebenen Verfahrens zur Auffindung von in Schwefelkohlenstoff gelöstem Schwefel kann auch so vorgegangen werden, daß man zirka 1 ccm eines auf Schwefel zu prüfenden Schwefelkohlenstoffes in einem kleinen Schälchen eindunstet und die Spuren eines etwa verbleibenden Rückstandes mit alkalischer Natriumsulfitlösung kocht; dadurch wird Natriumthiosulfat gebildet, welches sich durch die Jod-Azid-Reaktion sicher identifizieren läßt. Wir konnten bei dieser Durchführung noch 0,5 γ Schwefel in 1 ccm Schwefelkohlenstoff nachweisen.

[13]) F. Feigl und E. Chargaff, Ztschr. f. analyt. Chem., 74, 376 (1928).

Bemerkungen über den Nachweis von Rubidium und Caesium mit gesättigter Kaliumplatinchloridlösung sowie über eine spezifische Caesiumreaktion.

Von **H. Gravestein** (Rijswijk Z.-H.).

Aus dem mikrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Delft.

(Eingelangt am 15. April 1930.)

In seiner „Anleitung zur Mikrochemischen Analyse", 2., vermehrte und verbesserte Auflage 1899, schreibt BEHRENS auf Seite 38 unter c:

„Eine Lösung von Platinichlorid in 200 Teilen Wasser kann zu demselben Zweck (das ist als Reagens auf Caesium) dienen wie Ammoniumsilicomolybdat, wenn Verdunstung und damit das Auskristallisieren der Chlorplatinate von Kalium und Ammonium verhindert wird. Caesiumchloroplatinat wird in Gestalt lichtgelber, scharf ausgebildeter Oktaeder (3—5 μ) gefällt, die geraume Zeit vor den größeren Oktaedern des Rubidiumchloroplatinats erscheinen. Statt der verdünnten Lösung von Platinichlorid kann eine gesättigte Lösung von Kaliumchloroplatinat dienen."

Weiterhin heißt es auf der gleichen Seite:

„Man könnte meinen, daß Stannichlorid und Ammoniumsilicomolybdat die besten Reagentien seien, um Caesium und Rubidium neben Kalium aufzufinden. In Wirklichkeit ist eine gesättigte Lösung von Kaliumchloroplatinat den genannten Reagentien überlegen. Durch dieselbe wird Thallium zuerst gefällt; der Niederschlag besteht aus sehr kleinen, gut ausgebildeten Oktaedern (1—2,5 μ). Hiernach folgt das Chloroplatinat von Caesium mit Oktaedern, die beinahe dreimal so groß sind (2—6 μ), und erheblich später erscheinen viel größere Oktaeder von Rubi-

diumchloroplatinat (8—20 μ), welche über eine dreimal so große Entfernung zerstreut sind. Zur Ausführung des Versuches werden am besten zwei oder drei kleine Tropfen der Probe auf demselben Fleck verdampft und auf den Rückstand ein größerer Tropfen des Reagens gebracht, welcher sich über denselben hinaus ausbreitet. Bedeckung mit einem Glasplättchen oder einem kleinen Uhrglase ist empfehlenswert, kann aber auch unterbleiben. Im letzteren Fall erfolgt nach einiger Zeit Kristallisation von Kaliumchloroplatinat, diese zeigt sich indessen am Rande des Tropfens und liefert Oktaeder von 30—70 μ."

Auf Seite 157, vorletzter Absatz, Zeile 4, sagt Behrens noch über den Nachweis von Thallium, Caesium und Rubidium nebeneinander, nachdem er erst die größte Menge von Kalium mit Alkohol entfernt hat:

„Zuerst fallen die Chloroplatinate von Thallium und Caesium als sehr kleine gelbe, kristallinische Körner ($Tl_2 Pt Cl_6$, beinahe unlöslich, mißt 1—2 μ; $Cs_2 Pt Cl_6$ 3—5 μ). Nach etwa zwei Minuten erscheinen gut entwickelte Oktaeder (10—15 μ) von Rubidiumchloroplatinat, welche über einen weit größeren Raum verstreut sind."

Aus den zitierten Stellen geht hervor, daß Behrens die verschiedene Löslichkeit der Chloroplatinate von Kalium, Rubidium und Caesium benutzen will, um Rubidium und Caesium nebeneinander und eventuell neben Kalium nachzuweisen. Thallium lasse ich außer Betracht, weil es als unlösliches Thallochlorid bequem entfernt werden kann. Auch Ammonium schalte ich aus, weil Ammonsalze bekanntlich leicht zu verflüchtigen sind.

Nach den Angaben von Behrens hat es den Anschein, als bereite der Nachweis von Caesium und Rubidium keinerlei Schwierigkeit; man ist geneigt, aus seinen Angaben zu schließen, daß das Caesiumchloroplatinat nur in Oktaedern von 2—6 μ (3—5 μ), das entsprechende Rubidiumsalz nur in Oktaedern von 8—20 μ (10 bis 15 μ) und das Kaliumsalz nur in Oktaedern von 30—70 μ ausfällt, so daß eine einfache Ausmessung einer Reihe von Kristallen genügt, um eine richtige Folgerung bezüglich der Anwesenheit der genannten Elemente zu ziehen, da doch aus diesen Angaben deutlich ersichtlich ist, daß die Grenzen der Kristallgrößen der

Platinchloride dieser Elemente einander nicht überdecken, im Gegenteil eine gut meßbare Lücke zwischen diesen liegt.

Betrachten wir darum zuerst die Reaktion mit einer 5%igen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure auf Kalium. Wenn wir in einen großen Tropfen 5%iger Platinchlorwasserstoffsäurelösung ein Körnchen Kaliumchlorid eintragen, so entsteht sofort rings um den langsam in Lösung gehenden Kristall ein dichter gelber Niederschlag von Kristallskeletten; einige sind groß und stark verzweigt, viele nicht anders als sechsstrahlige Sternchen, deren Äste senkrecht aufeinander stehen, die charakteristische Auswachsung nach den Achsen des Oktaeders.

Diese Skelette sind also dort entstanden, wo die Flüssigkeit an Kaliumchlorid nahezu gesättigt und folglich die Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids am geringsten war. Hinreichende Mengen von Platinchlorid und Kaliumchlorid waren anwesend, um das schnelle Wachstum der Kristalle nach den bevorzugten Richtungen zu ermöglichen.

In einiger Entfernung des Kaliumchloridkristalles sieht man eine Zone, wo die Konzentration vom Kalium- und vom Platinchlorid günstiger ist für ein ruhiges, regelmäßiges Wachsen der einzelnen Oktaeder, welche schließlich eine maximale Größe von ungefähr 70 μ erreichen können. Viele Oktaeder erreichen diese Größe jedoch nicht und bleiben sogar unter der Größe von 30 μ, welche Behrens als untere Grenze angibt.

Wenn wir nun die Reaktion ein wenig abändern, und zwar so, daß wir eine Lösung von Kaliumchlorid auf einem Objektglas zur Trockene dampfen und auf den so erhaltenen Rückstand einen nicht zu großen Tropfen Platinchloridlösung aufbringen, so erhalten wir hauptsächlich einen feinen Niederschlag von kleinen, kaum zu erkennenden Oktaedern.

Die Ausfällung hat jetzt sehr schnell stattgefunden, und da das Kaliumchlorid über den ganzen Tropfen des Reagens verteilt war, trat sofort überall Kristallisation ein. Das anwesende Kaliumchlorid war augenblicklich verbraucht, so daß sich weder gut entwickelte Skelette bilden konnten, noch große Oktaeder; alle Kristalle bleiben weit unter der unteren Grenze von 30 μ.

So sehen wir auch, wenn wir in eine gesättigte Kaliumplatinchloridlösung ein Körnchen Caesium- oder Rubidiumchlorid ein-

tragen, anfänglich eine große Menge sechsstrahliger Sternchen vom Caesium-, bezw. Rubidiumchloroplatinat entstehen, und in einiger Entfernung vom eingebrachten Chloridkorn die gut gebildeten Oktaeder. Die sternförmigen Skelette sowie die einzelnen Oktaeder sind jetzt aber viel kleiner, als wir bei der Kaliumreaktion beobachteten. Die Oktaeder vom Rubidiumsalz sind maximal $\pm 20\,\mu$, vom Caesiumsalz $\pm 6\,\mu$. Man findet jedoch bei der Reaktion mit Rubidiumchlorid stets Kriställchen, die kleiner sind als $6\,\mu$, und diese treten noch stärker auf, wenn man einen Tropfen Kaliumplatinchloridlösung auf einem Eindampfrückstand einwirken läßt.

Kontrollieren wir jetzt, wie die Kaliumplatinchloridlösung sich verhält, wenn wir ein Körnchen Kaliumchlorid oder ein Tröpfchen gesättigter Kaliumchloridlösung hinzufügen. Es entsteht dann sofort ein Niederschlag von scharfgebildeten Oktaedern, kleineren und auch größeren, deren Verhältnis zueinander abhängig ist von der Menge Chlorkalium gegenüber der benutzten Menge des Reagens. Skelettbildung nimmt man jetzt nicht wahr.

Ändern wir die Reaktion in dieser Weise ab, daß wir statt der gesättigten Kaliumchloridlösung ein Tröpfchen einer solchen Lösung, die man vorher mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt hat, in die Kaliumplatinchloridlösung einbringen, so bleibt die Reaktion gänzlich aus oder es entstehen höchstens nur einige kleine Oktaeder. Wenn wir in gleicher Weise mit einer, mit der dreifachen Menge Wasser verdünnten, gesättigten Rubidium- oder Caesiumchloridlösung verfahren, so entsteht beim Caesiumchlorid sofort ein starker Niederschlag von feinen Skeletten und kleinen Oktaedern, und beim Rubidiumchlorid ein Niederschlag von kleinen Oktaedern.

Haben wir es demnach mit der wässerigen Lösung der Chloride von Kalium + Rubidium oder Caesium zu tun, so läßt sich bei Kenntnis ihrer Konzentration durch Messung der Maximalgröße der entstehenden Kristalle mit Sicherheit entscheiden, ob Kalium, Rubidium oder Caesium vorlag.

Sobald jedoch Gemische dieser Salze untersucht werden, dann soll die Anwesenheit der genannten Metalle nebeneinander erkannt werden. Wir können zumeist wohl die Anwesenheit von Rubidium oder Caesium sofort feststellen, wenn wir, wie oben angegeben,

mit Lösungen von ungefähr bekannter Konzentration arbeiten, insbesondere, wenn wir noch Vergleichsproben mit Lösungen von reinem Kalium-, Rubidium- und Caesiumchlorid anstellen. Die Lösungen stellt man sich mit genügender Genauigkeit auf dem Objektglas dar, durch Einengen zur Sättigung und nachfolgendes Verdünnen mit drei Tropfen Wasser.

Wir können jedoch nicht feststellen, ob Rubidium und Caesium zugleich, oder ob nur eines dieser Metalle anwesend ist, da es zwischen den Kristallgrößen des Caesium- und Rubidiumplatinchlorids keine Lücke gibt.

Wenn man beim Ausführen dieser Reaktion genötigt ist, mit konzentrierteren Lösungen zu arbeiten, um auch geringere Mengen Rubidium oder Caesium nachzuweisen, und wenn in solchen Fällen nur ein geringfügiger Niederschlag kleiner Oktaederchen entsteht, so darf man noch nicht die Folgerung ziehen, daß diese Kristalle von Rubidium oder Caesium herrühren.

In einem solchen Zweifelsfall können wir nun doch mit Bestimmtheit entscheiden, ob der Niederschlag Kaliumplatinchlorid war oder aber von Rubidium- oder Caesiumplatinchlorid herrührt, wenn man von der Tatsache ausgeht, daß die kleine Quantität Kaliumchlorid, welche mit einem Tropfen gesättigter Kaliumplatinchloridlösung gefällt werden kann, so gering ist, daß sie das Gleichgewicht in einem gleich großen Tropfen Kaliumplatinchloridlösung nicht merklich verschiebt und keine Kristallisation entstehen läßt.

Schleppen wir in einem solchen Fall den Tropfen vom Niederschlag ab, waschen flüchtig mit einem Tropfen Wasser aus, trocknen und erhitzen stark zur Zerlegung des Platinchlorids, wobei es vorteilhaft ist, den am Glase fest haftenden Niederschlag einen Augenblick mit der reduzierenden Zone der Mikroflamme in Berührung zu bringen, dann können wir nach Abkühlung das Alkalichlorid mit einem Tropfen Wasser ausziehen. Diesen Tropfen bringen wir nach der anderen Ecke, trocknen ein und setzen auf den Trockenrest, den wir durch Anhauchen befeuchtet haben, einen Tropfen Kaliumplatinchloridlösung.

War das ausgezogene Alkalichlorid Rubidium- oder Caesiumchlorid, so entsteht sofort der bekannte Niederschlag. War es Kaliumchlorid, so entsteht nichts.

Die Reaktion mit einer gesättigten Lösung von Kaliumplatinchlorid ist also ausgezeichnet brauchbar, um mit Sicherheit Rubidium oder Caesium nachzuweisen. Wir können jedoch mit dieser Reaktion nicht entscheiden, ob beide Elemente oder nur eines von ihnen anwesend ist.

Einen Schritt näher bringt uns dann nach dieser Orientierung folgende Reaktion: Wenn wir eine Lösung von Silberjodid in Natriumjodid herstellen, so haben wir hierin ein Reagens, das, in richtiger Weise angewendet, für Caesium spezifisch ist.

Die Silberjodidlösung kann auf dem Objektglas hergestellt werden: wenig Silbernitrat wird in einem Tropfen Wasser gelöst und so viel festes Natriumjodid oder gesättigte Natriumjodidlösung zugesetzt, bis der anfänglich entstandene Niederschlag von Silberjodid sich gelöst hat und ein Probetröpfchen beim Verdünnen mit einem Tropfen 96%igen Alkohols nur eine geringfügige Trübung liefert.

Will man das Reagens vorrätig halten, so bewährt sich untenstehende Zusammensetzung recht gut. Man löst 5 g Silbernitrat in 20 cc Wasser und setzt 20 bis 21 g Natriumjodid zu.

Von diesem Reagens nehmen wir einen kleinen Tropfen und tragen darin wenig Caesiumchlorid ein. Fügen wir jetzt einen Tropfen Alkohol (96%ig) hinzu, so entsteht ein weißer, ganz schwach gelb gefärbter Niederschlag von dünnen Nadeln, welche, wenn viel Caesiumchlorid vorhanden war, oft X-Formen bilden wie aus Wasser gefälltes Bleichlorid.

Rubidium, Kalium und Lithium reagieren mit Silbernatriumjodid nicht. Beim Verdünnen der Reagenslösung entsteht zuweilen eine Trübung, die von einem ganz feinkörnigen Niederschlag herrührt, in welchem manchmal gut ausgebildete, sechsseitige Täfelchen wahrzunehmen sind. Dieser Niederschlag ist nichts anderes als Silberjodid.

Bei der Ausführung der Reaktion ist darauf zu achten, daß die charakteristischen Nadeln erst durch Verdünnen mit Alkohol entstehen. Bei Anwesenheit von verhältnismäßig viel Rubidium- oder Caesiumchlorid bilden sich bei Vereinigung aus dem Tropfen der Reagenslösung sofort ziemlich grobe Nadeln von einem Rubidium-, bezw. Caesiumsilberjodid, welche nach der Verdünnung mit Alkohol bestehen bleiben, weil sich um diese Kristalle ein

schützendes Häutchen von Silberjodid absetzt. Zwar wird man, wenn man die Reaktion einigemal gesehen hat, diese Nadeln niemals mit den durch Verdünnung mit Alkohol entstandenen verwechseln. Man soll sich aber sicherheitshalber angewöhnen, vor der Fällung mit Alkohol den Tropfen zu mikroskopieren. Wenn es sich hierbei herausstellt, daß bereits Nadeln anwesend sind, so fügt man ein kleines Tröpfchen Wasser hinzu, wodurch sie sofort zersetzt werden, unter Bildung eines starken Niederschlages von Silberjodid. Dieses sich ausscheidende Silberjodid bringt man wieder in Lösung durch vorsichtiges Konzentrieren des Tropfens. Nach Abkühlung fällt man mit Alkohol.

Mit dieser Reaktion kann mit Bestimmtheit noch 0,16 Milligramm Caesium nachgewiesen werden. Zur Feststellung der Fällungsgrenze ging ich von Caesiumchloridlösungen bekannter Stärke aus, und zwar wurde mit dem Platindraht sehr wenig des Reagens auf den geringen Eindampfrückstand gebracht, nicht mehr, als nötig war, um diesen zu befeuchten, wonach ebenfalls mit dem Platindraht ein kleiner Tropfen Alkohol hinzugefügt wurde.

Hierbei zeigte sich deutlich die Flüchtigkeit des Caesiumchlorids mit Wasserdampf.

Wenn ich von einer Lösung ausging, welche 0,16 Milligramm Caesium pro 1 cc als Chlorid enthielt und davon 1 Kubikmillimeter (0,16 γ Cs) verarbeitete, so erhielt ich noch eine deutliche Caesiumreaktion.

Ging ich jedoch von einer Lösung aus, welche 8 mg Caesium pro 1 cc als Chlorid enthielt und verarbeitete hiervon $^1/_{20}$ cc (0,4 γ Cs), so erhielt ich keine Reaktion. Ebenso entstand auch beim Verarbeiten von 0,1 cc und 0,2 cc dieser Lösung übereinstimmend mit 0,8, bezw. 1,6 γ Cs keine Reaktion. Erst mit 0,3 cc dieser Lösung (2,4 γ Cs) bekam ich eine gut erkennbare Reaktion, ungefähr von gleicher Stärke wie mit einer Lösung, welche in 0,01 cc der Caesiumchloridlösung 0,16 γ Cs enthielt.

Bei der Prüfung, wieweit die Anwesenheit von Rubidium die Reaktion störte, ergab es sich, daß 10% Caesiumchlorid neben Rubidiumchlorid sofort nachgewiesen werden konnte, wenn ungefähr 1 Milligramm der Salzmenge verarbeitet wurde.

Durch eine einfache Extraktion mit 96%igem Alkohol kann man das Verhältnis Rubidium—Caesiumchlorid für letzteres

günstiger machen. Ein Kubikzentimeter 96%iger Alkohol löst rund 9 Milligramm Rubidiumchlorid gegen 20 Milligramm Caesiumchlorid. Diesen Zahlen Rechnung tragend, bekam ich beim Verarbeiten von 10 Milligramm Substanz, welche 1% Caesiumchlorid neben Rubidiumchlorid enthielt, eine sehr kräftige Caesiumreaktion.

Da es sich herausstellte, daß alle mir zur Verfügung stehenden Rubidiumsalze, nach dieser Methode untersucht, Caesium enthielten, konnte ich noch nicht feststellen, wieweit der Nachweis vom Caesium neben Rubidium durchgeführt werden kann.

Der Nachweis von Caesium neben Kalium bietet ebensowenig Schwierigkeit, wenn man die Alkoholextraktion benutzt, da 1 cc 96%iger Alkohol nur rund 1 Milligramm Kaliumchlorid löst.

Die Alkoholextraktion führte ich auf einem Uhrglase aus, nachdem die Chloridlösung eingetrocknet war. Ohne vom Eindampfrückstand etwas mitzureißen, kann man den Alkohol auf ein anderes Uhrglas bringen und dort weiterverarbeiten.

Es ist klar, daß man je nach der Größe der zu verarbeitenden Salzmenge das erste Extrakt nach Verdampfung des Alkohols mit der kleinstmöglichen Menge Alkohol ausziehen soll, wenn es darauf ankommt, die größte Genauigkeit zu erzielen.

Bei einer vorläufigen Analyse des Caesiumniederschlages stellte es sich heraus, daß die Verbindung $CsJ \cdot 2\,AgJ$ vorlag.

Reagenskapillaren, ein neuer Behelf für die Mikroanalyse, und ihre Anwendung zum Nachweis von Nitrat und Nitrit.

Von **Friedrich L. Hahn.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Frankfurt am Main.

(Eingelangt am 14. März 1930.)

Die empfindlichste und eine streng eindeutige Reaktion auf Nitrit ist unstreitig die Diazoprobe mit Sulfanilsäure und α-Naphthylamin. Für Nitrat gibt es zwei Reaktionen gleicher Empfindlichkeit: Die Diphenylaminprobe[1]) (als Oxydationsreaktion mit Vorsicht zu behandeln!) und die Reduktion zu Nitrit mit ausschließender Diazoprobe, die natürlich wieder eindeutig ist[2]). Wenn trotzdem immer wieder neue Reaktionen beschrieben werden, die den bekannten an Empfindlichkeit nicht überlegen und dabei Oxydationsreaktionen, also nicht einmal streng eindeutig sind[3]), so liegt das wohl in einem Umstand begründet: Sowohl das Diazo- wie das Diphenylaminreagens färben sich beim Aufbewahren leicht an und werden dadurch zum Nachweis kleinster Mengen unbrauchbar. Für das Diazoreagens habe ich vor einiger Zeit eine einfache Bereitungs- und Aufbewahrungsart angegeben, die diesen Mißstand restlos vermeidet (vgl. Anm. 1); inzwischen ist gerade für die typisch mikrochemische Arbeitsweise eine Anordnung gefunden worden, die überaus einfach und allgemein zur Aufbewahrung solcher Reagentien geeignet ist, die durch irgendwelche Bestandteile der Laboratoriumsluft leiden können.

---

[1]) Tillmans und Sulthoff. Ztschr. angew. Chem. **28**, I, 471 (1915). Fr. L. Hahn und Jaeger. Ber. D. Chem. Ges. **58**, 2340 (1925).

[2]) Fr. L. Hahn und Jaeger. Ber. D. Chem. Ges. **58**, 2335 (1925).

[3]) Z. B. F. Pavelka. Mikrochemie (N. Folge), **2**, 46 (1930).

Aus geeigneten Glasröhren fertigt man Kapillaren von 1 bis 2 mm Durchmesser und diese wiederum zieht man in der Mikroflamme in Abständen von 5 bis 6 cm auf 0,1 bis 0,2 mm Durchmesser aus; in der Mitte dieser dünnen Stellen bricht man dann die Kapillaren auseinander, so daß also Röhrchen von folgender Form entstehen: Mittelteil 1 bis 2 mm Durchmesser und 5 bis 6 cm lang, an jedem Ende ein verengtes Stück von 0,1 bis 0,2 mm Durchmesser und zirka 1 cm Länge.

Diese Röhrchen taucht man mit einem Ende in das Reagens, läßt es bis auf 0,5 bis 1 cm in den weiteren Teil einsteigen und schmilzt nun die feinen Enden, zunächst das untere, gefüllte, dann das obere zu. In dieser Weise kann man von dem frisch hergestellten Reagens eine größere Zahl Kapillaren abfüllen, deren jede dann zu einer einzelnen Probe dient.

Von der zu prüfenden Lösung bringt man einen Tropfen auf einen Objektträger. Nun bricht man von einer Reagenskapillare auf der gefüllten Seite die äußerste Spitze ab, faßt die Kapillare am entgegengesetzten Ende und erwärmt sie oberhalb der Lösung in der Mikroflamme. Den austretenden Tropfen des Reagens tupft man auf den Objektträger ab und bringt das offene Ende der Kapillare in den Probetropfen. Dieser wird, da die Kapillare sich abkühlt, rasch und vollständig eingesogen; man taucht dann die Kapillare zum Nachspülen noch kurz in den vorher ausgetriebenen Reagenstropfen und schmilzt das Ende wieder zu. Zeitdauer der beschriebenen Vorgänge etwa 15 Sekunden. Danach kann man in der geschlossenen Kapillare, wenn nötig, die Reaktion bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur reifen lassen.

Wenn Reagentien einige Zeit nach der Herstellung noch Trübungen absetzen, so kann man die Kapillaren, während sie oben noch offen sind, umknicken lassen, zuschmelzen und vor Gebrauch zentrifugieren, wie ich das kürzlich beschrieben habe[4]); man zieht hierfür die engen Stellen auf nicht weniger als 0,2 mm aus und kann dann das ganze Sediment mit der abzubrechenden Spitze entfernen.

Selbstverständlich sind die Kapillaren so zu verwahren, daß auch ihre Außenfläche vor Verunreinigung geschützt ist; notfalls kön-

[4]) Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 127 (1929). Die Kapillaren halten über 5000 Umdrehungen in der Minute aus!

nen sie aber vor Gebrauch leicht mit einem feuchten und dann einem trockenen Leinenlappen abgerieben werden.

Diphenylaminreagens. Während im allgemeinen die gewöhnliche konz. Schwefelsäure zur Bereitung des Reagens ungeeignet ist (Blindproben färben sich blau), liefert die folgende Vorschrift stets ein farbloses Reagens von hoher Empfindlichkeit.

Ein Teil Diphenylamin wird mit zwanzig Teilen Natriumchlorid verrieben. Von diesem Gemisch werden 20 mg mit 1 cm^3 Wasser übergossen und hierzu auf einen Guß 2 cm^3 konz. Schwefelsäure gegeben. Unter Erwärmen und heftigem Aufschäumen geht sofort alles in Lösung[5]). Das Reagens ist damit gebrauchsfertig; in den Kapillaren hält es sich anscheinend unbegrenzt. Manchmal setzt sich am oberen Rande der Flüssigkeit ein grüngrauer Anflug ab; er sitzt fest und stört daher die Probe nicht im mindesten; man muß nur soviel Reagens aus der Kapillare austreten lassen, daß der Rand nicht wieder erreicht wird.

Empfindlichkeit:	Reagensglas	Kapillare
Angewandtes Volumen[6]) . . .	1 cm^3	1 mm^3
Erfassungsgrenze (NO_2') . . .	0,1 γ	0,01 γ
Grenzkonzentration	10^{-7}	10^{-5}

Diazoreagens. Es wurde bereitet, wie früher angegeben (Anm. 2).

Empfindlichkeit:	Prüfzylinder	Kapillare
Angewandtes Volumen . . .	100 cm^3	1 mm^3
Erfassungsgrenze (NO_2') . . .	0,1 γ	10^{-4} γ
Grenzkonzentration	10^{-9}	10^{-7}

Bleireagens für die Reaktion von NO_3' zu NO_2' (Anm. 2). Man zieht Kapillaren aus schwer schmelzbarem Glas, verengt sie in Abständen von etwa 12 cm, trennt sie in den Mitten der ver-

[5]) Vermutlich entfernt die HCl-Entwicklung im Augenblick des Lösens die in der Schwefelsäure vorhandenen Nitrose-Spuren, ehe sie mit dem Diphenylamin reagieren können.

[6]) Alle Volumina, mithin auch die Erfassungsgrenzen, können noch etwas kleiner sein; bei den angegebenen Grenzkonzentrationen sind die Reaktionen deutlich und unbedingt sicher.

engten und der weiteren Teile und schmilzt die verengten Enden zu. Es entstehen also Röhrchen von 1 bis 2 mm Durchmesser und zirka 6 cm Länge, an einem Ende offen, am anderen in ein etwa 1 cm langes Stück von 0,1 bis 0,2 mm Durchmesser übergehend, dieses am Ende verschmolzen. Man füllt wie zu einer Schmelzpunktbestimmung etwas fein zerriebenes Bleiformiat ein, zieht nun das offene Ende ebenfalls aus (Achtung: Nicht die Öffnung in die Flamme bringen, sondern daneben erhitzen!), verkohlt das Bleiformiat durch gelindes Erwärmen über der Mikroflamme und schmilzt die obere Öffnung zu.

Zum Gebrauch bricht man beide Spitzen ab, läßt Lösung eintreten, schmilzt zu, erwärmt 5 bis 15 Minuten auf dem Wasserbad, öffnet die untere Spitze, treibt die Lösung durch Anwärmen der Kapillare auf einen Objektträger und prüft sie mit Diazoreagens.

Empfindlichkeit:	Reagensglas	Kapillare
Angewandtes Volumen . . .	1 cm^3	1 mm^3
Erfassungsgrenze (NO_3') . . .	1 γ	$4 \cdot 10^{-3}\ \gamma$
Grenzkonzentration	10^{-6}	$4 \cdot 10^{-6}$

Ein Vergleich der Nitrit-Diazo-Probe und der Nitrat-Blei-Diazo-Probe zeigt, daß die Ausbeute an Nitrit bei der Reduktion des Nitrats mit Bleireagens zirka 13% für die Reagensglasprobe und zirka 52% für die Kapillarprobe beträgt: so erklärt es sich, daß bei der Nitratprobe mit Übergang zu kleineren Stoffmengen die Grenzkonzentration nicht so stark ansteigt, wie man das sonst gewöhnt ist.

Mikro-Niederschlagsreaktion auf Nitrit.

Handelt es sich nicht um den Nachweis allerkleinster Nitritmengen, so verdient vor der Diazoprobe die schon früher von mir angegebene Fällungsreaktion mit 2,4-Diamino-6-oxy-pyrimidin den Vorzug[7]). Sie ist streng eindeutig, bequem auszuführen und gerade von solcher Empfindlichkeit, daß die „reinen" Reagentien des gewöhnlichen Laboratoriums negative Blindproben geben. Sie eignet sich vorzüglich zur Mikroausführung.

[7]) Ber. D. Chem. Ges., **50**, 705 (1917). Die Salze der Base sind farblos löslich; Nitrit fällt eine praktisch unlösliche, erdbeerfarbene Nitroso-Verbindung. Die Darstellung des Reagens ist einfach; die Firma Merck, Darmstadt, wollte es übrigens unter dem Namen „Rosit" vorrätig halten.

In eine beiderseits offene, ein- oder beidseitig verengte Prüfkapillare läßt man ein Mikrotröpfchen der zu prüfenden Lösung und darauf die gleiche oder eine etwas größere Menge Reagens eintreten. Es kann die ges. Lösung des schwer löslichen Sulfats oder die des Chlorids ($0{,}1\ g \cdot cm^{-3}$), beide unter Zusatz von etwas freier Säure, oder die Lösung der freien Base in 2n-Essigsäure ($0{,}1\ g \cdot cm^{-3}$) verwendet werden[8]). Tritt nicht eine mit bloßem Auge sichbtare Reaktion ein, so läßt man das obere Ende der Kapillare in der Mikroflamme abknicken und zentrifugiert (Anm. 4). Man findet bei Anwendung von 1 mm^3:

Gehalt der Probe	Erscheinung
0,1 γ deutliche rosa Trübung	sofort erkennbar
0,05 γ schwache rosa Trübung	sofort erkennbar
0,02 γ starkes rosa Sediment	nach dem Zentrifugieren
0,01 γ schwaches rosa oder gelbes Sediment	nach dem Zentrifugieren
0,005 γ geringes gelbes Sediment	nach dem Zentrifugieren

Empfindlichkeit:	Reagensglas	Kapillare
Angewandtes Volumen . . .	1 cm^3	1 mm^3
Erfassungsgrenze (NO_2') . . .	20 γ	$< 0{,}01\ \gamma$
Grenzkonzentration	$2{,}10^{-5}$	$< 10^{-5}$

Hier tritt also der seltene Fall ein, daß die Mikroprobe der Reagensglasprobe nicht nur in bezug auf die Erfassungsgrenze um das 2000fache überlegen ist, sondern sie sogar in der Grenzkonzentration zum mindesten erreicht, vielleicht sogar übertrifft[9]); es zeigt sich sehr deutlich der große Vorteil des Zentrifugierens.

[8]) Die Lösungen sind frisch zu bereiten, da besonders die mineralsauren sich allmählich zersetzen; auf genaue Einhaltung der Konzentration kommt es nicht an.

[9]) Je nachdem, ob man nur den typisch erdbeerfarbenen oder auch den abnormen gelblichen Niederschlag als beweiskräftig ansehen will; dieser kommt vermutlich so zustande, daß bei sehr kleinen Nitritmengen verhältnismäßig viel Pyrimidin mit niedergerissen wird. Auch die gefärbten Niederschläge sind stets schwerer, als der angewandten Nitritmenge entspricht (vergl. Anm. 7). Da die Blindproben einwandfrei klar bleiben, darf man wohl auch die gelben Niederschläge als beweiskräftig ansehen.

Beiträge zur C-H-Bestimmung nach Pregl.

Von **Franz Hernler.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 15. April 1930.)

Bei jahrelangem mikroanalytischen Betrieb in Innsbruck — der Stätte, an der F. Pregl seine Methoden geschaffen hat — habe ich Erfahrungen gesammelt, von denen ich glaube, daß sie vielleicht Kollegen, die Mikroverbrennungen durchführen, interessieren werden. Ich will gleich vorausschicken, daß die Mikroanalytik im allgemeinen zufriedenstellend funktionierte und daß wir von den in der heißen Jahreszeit von Fachgenossen manchmal beobachteten zu hohen Wasserstoffwerten dank der günstigen Nordlage unserer mikroanalytischen Abteilung verschont blieben. Um so mehr mußte es befremden, daß die Kohlenstoffwerte zeitweise nicht derart befriedigten, wie man es nach der ganzen Anlage unserer Mikroanalytik (Beheizung des Waagenzimmers elektrisch mit Thermoregulator auf 22,5° C [± 0,5°], „chemische Asepsis", strenge Nullpunktskontrolle beim Wägen usw.) erwarten durfte. Nach längeren Perioden ganz einwandfreien Funktionierens traten plötzlich, und zwar nicht nur bei mir, sondern auch bei den anderen Mikroanalytikern des Institutes, Kohlenstoffwerte auf, die auch bei Testobjekten oder im Blindversuch sämtliche um 0,2 bis 0,5 % die Theorie überstiegen. Das Nächstliegende, die Luft und den Sauerstoff auf einen Kohlenstoffgehalt zu prüfen, erwies sich als vergeblich. Diesbezüglich haben ja in letzter Zeit Böck und Beaucourt[1]) die Vorverbrennung der Gase empfohlen, wobei sie allerdings die Blindwerte gravimetrisch ermitteln. Dieses Verfahren scheint mir nicht nur wegen der geringen Kohlensäuremengen, die dabei zur Wägung kommen, unzweckmäßig, sondern auch deshalb,

[1]) Böck und Beaucourt, Mikrochemie, **VI**, 133 (1928).

weil dabei Fehler beim Wägen, die eventuell durch den Feuchtigkeitsgrad der Luft bedingt werden — darauf will ich sofort näher eingehen — nicht erfaßt werden können. Daher legte ich meinen Untersuchungen die titrimetrische Bestimmung der Kohlensäure zugrunde. Außerdem ist bei einer wirklich exakten Ermittlung des Kohlenstoffgehaltes der Luft auch noch erforderlich, daß man sich davor sichert, daß nicht etwa Kohlendioxyd der Rohrfüllung entstammt[2]). In Berücksichtigung dieser Tatsachen bestimmte ich den Kohlenstoffgehalt von Luft und Sauerstoff bei Füllung des Rohres lediglich mit zwei Platinnetzrollen titrimetrisch durch Auffangen der Kohlensäure in überschüssiger n/10-Barytlauge und Zurücktitrieren des Laugenüberschusses mit n/10-Salzsäure, Phenolphthalein als Indikator[3]), unter Benutzung von geeichten und überprüften Büretten, die die Schätzung von Tausendstel Kubikzentimeter erlaubten. Die Versuche wurden als Dauerversuche über 12 bis 14 Stunden angestellt und ergaben sowohl bei Luft wie auch bei Sauerstoff (Bombensauerstoff aus flüssiger Luft) und einer Stromgeschwindigkeit von 4 ccm in der Minute Werte, die sich zwischen 0,002 bis 0,003 mg Kohlenstoff pro Stunde bewegten. Bei Vorverbrennung der Gase durch glühendes Kupferoxyd sanken sie unter 0,001 mg Kohlenstoff pro Stunde herunter. Die Auswertung dieser Zahlen für die am hiesigen Institut üblichen Verbrennungszeiten und Gasmengen sowie Einwaagen zwischen 3 bis 5 mg ergab, daß sich diese Fehlerquelle lediglich in den Hundertstelprozenten auswirken kann. Der Befund blieb der gleiche, als ich an Stelle der Platinkontakte die normale Rohrfüllung nach Pregl verwendete. Damit war also keine Erklärung für die serienweise um einige Zehntelprozente zu hoch auftretenden Kohlenstoffwerte gegeben.

Bei dieser Sachlage machte mich der Vorstand unseres Institutes Prof. Philippi darauf aufmerksam, der Mikroanalytiker des organisch-chemischen Institutes der Technischen Hochschule in Zürich Dr. Max Furter habe ihm mitgeteilt, daß nach seinen Erfahrungen der Feuchtigkeitsgehalt der Luft im Waagenzimmer

[2]) Lindner, Fehlerquellen i. d. org. Elementaranalyse, B. **59**, 2561, 2806 (1926), B. **60**, 124 (1927).

[3]) Lindner, Ztschr. analyt. Chem., **66**, 305 (1925), **72**, 135 (1927); Lindner und Hernler, Ztschr. f. angew. Chemie, **40**, 462 (1927).

eine große Rolle spiele. Am günstigsten sei ein Feuchtigkeitsgehalt von 60 bis 70%; bei extrem tiefen oder hohen Werten ließen sich keine genauen Mikroanalysen ausführen. Die sofort bei der gerade vorliegenden Serie von zu hohen Kohlenstoffwerten angestellte Messung ergab, daß sich bei unserem elektrisch beheizten Waagenzimmer, wohl auch infolge des in Innsbruck häufig herrschenden trockenen Wetters, nur ein Feuchtigkeitsgehalt von etwa 45% vorfand. Bei einer Korrektur des Feuchtigkeitsgrades auf 60 bis 70% durch Aufstellen eines Wasserbehälters am elektrischen Ofen ergab sich sofort ein überaus genaues Stimmen aller Analysen. Die erste Serie von 16 Analysen ergab nunmehr als größten Fehler C = + 0,12% bei vorverbrannten Gasen, und + 0,15% bei nicht vorverbrannten Gasen, im Durchschnitt den Fehler C = + 0,06%. Die entsprechenden Wasserstoffwerte zeigten als größte Abweichung + 0,10%, im Durchschnitt der Serie + 0,02%.

Ich glaube also, daß der meines Wissens erstmalig von M. Furter beobachtete Einfluß des Luftfeuchtigkeitsgehaltes eine besondere Beachtung bei Mikroverbrennungen verdient.

In letzter Zeit wurde in unserem Laboratorium der in Pregl's „Quantitative organische Mikroanalyse", 3. Aufl., S. 48, erwähnte Natronasbest von Merck (entsprechend dem amerikanischen Ascarite) eingeführt. Wir verwenden ihn nicht mit Natronkalk vermischt, sondern rein, da wir auf den großen Vorzug seiner geringen Wasserdampfspannung und großen Absorptionsfähigkeit nicht verzichten wollen. Da er aber leicht zerfließlich ist, empfiehlt es sich, das Trockensystem folgendermaßen zu beschicken: Blasenzähler, Natronkalk, Chlorkalzium, Natronasbest, Chlorkalzium, welch letzteres selbstverständlich vollständig entwässert ist. Die beiden letzteren sind in einem besonderen U-Röhrchen untergebracht. Unter diesen Bedingungen hat sich der Natronasbest sehr gut bewährt.

Schließlich sei erwähnt, daß ich in Anlehnung an die auch von B. Flaschenträger[4]) gegebene Anregung die Absorptionsröhrchen nicht kühle und nur an den Enden mit Rehleder abwische. Ich gehe sogar einen Schritt weiter und verschließe die Röhrchen im Ruhezustand nicht mit Schlauch- oder Schliffkappen, sondern be-

[4]) Ztschr. f. angew. Chemie, **39**, 720 (1926).

wahre sie in langen Wägegläschen mit guten, aber nicht gefetteten Schliffen zum Schutze gegen Staub und Feuchtigkeit auf (siehe auch DUBSKY in HOUBEN, Methoden d. org. Chem., 3. Aufl., S. 154). Die Gewichtsänderung des Natronasbeströhrchens betrug dabei z. B. innerhalb acht Tagen nur 0,048 mg. Alle Apparate fasse ich nie mit der bloßen Hand, sondern stets nur mit Rehlederhandschuhen an.

Zum Schlusse möchte ich noch anführen, daß uns die Firma Wagner u. Munz, München, Karlstraße 43, schon vor längerer Zeit ein Muster vom Analysenschlauch „Durfix" zur Verfügung gestellt hat, um es für Zwecke der Mikroanalyse zu versuchen. Der graue, sehr kompakte Schlauch, der in seinen Dimensionen den Absorptionsröhrchen recht gut angepaßt ist, hat sich sehr gut bewährt.

Über die Anwendung mikrochemischer Methoden bei der Pigmentuntersuchung von Gemälden.

Von **Heinz Hetterich.**

Aus der Versuchsanstalt für Maltechnik a. d. Technischen Hochschule in München.

(Eingelangt am 5. April 1930.)

Die letzten Jahre haben ein starkes Anwachsen an Beiträgen und Neuveröffentlichungen über mikrochemische Reaktionen geliefert. Ihre Hauptergebnisse sind: Vereinfachung des sonst üblichen Makro-Analysenganges, große Zeitersparnis und das Auskommen mit möglichst geringen Substanzmengen. Sie geben einem geübten Analytiker die Möglichkeit, mit Hilfe von Spezialreaktionen einwandfreie Identifizierungen von Ionen anzustellen, selbst bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer Ionen nebeneinander, ohne eine recht zeitraubende Trennung in vielen Fällen durchzuführen. Gerade das Auskommenmüssen mit sehr geringen Substanzmengen hat es erforderlich gemacht, Reaktionen aufzufinden, deren „Erfassungsgrenze" nach F. FEIGL[1]) tunlichst klein ist.

Ein Gebiet, das eigentlich fast nur auf mikrochemische Weise zu erforschen ist, stellt die chemische Untersuchung von Pigmenten der Tafelmalerei dar, die in diesem Aufsatz näher beschrieben werden soll.

Schon 1914 wies RÄHLMANN in seinem Buche „Über die Farbstoffe der Malerei" darauf hin, daß eine Untersuchung in dieser Hinsicht mit Hilfe des Mikroskops zu erfolgen habe; er hat seine Untersuchungen auf diese Weise durchgeführt. Jedoch ist in chemischer

[1]) Mikrochemie, **I**, 4 (1923).

Hinsicht nicht allzuviel daraus zu ersehen. In dem kürzlich erschienenen Werk von M. de Wild „The scientific examination of pictures" werden chemische Reaktionen herangezogen.

Bis heute stehen uns zur mikrochemischen Untersuchung Reaktionen zur Verfügung, die einerseits sich auf spezifischen Kristallfällungen der Ionen gründen, wie sie die klassischen Arbeiten von H. Behrens, F. Emich, N. Schoorl u. a. zeigen; sie werden auf Objektträgern ausgeführt und mikroskopisch beobachtet. Anderseits ist uns durch die sogenannten Tüpfelreaktionen, wie unter andern besonders F. Feigl in vielen Veröffentlichungen zeigt, eine Hilfe gegeben, auf diesem Gebiete Untersuchungen anzustellen. Sie beruhen größtenteils auf bestimmten, für die einzelnen Ionen spezifischen Farbverbindungen mit organischen Substanzen, also Verbindungen mit möglichst großem Molekül, zum Teil auch auf der katalytischen Wirkung bestimmter Stoffe. Eine Trennung der einzelnen Ionen voneinander ist bei Tüpfelreaktionen vielfach nicht nötig. Sie werden entweder auf präpariertem Filterpapier oder sogenannten Tüpfelplatten durchgeführt.

Ob nun diese oder jene Reaktionen für die Untersuchungen zweckmäßig sind, ist nur auf Grund längeren Vertrautseins mit der Materie möglich.

In dieser Arbeit soll an einem Beispiel gezeigt werden, wie durch die Kombination von mikrochemischen Reaktionen eine zielbewußte und einwandfreie chemische Pigmentuntersuchung wertvoller Bildwerke durchführbar ist, auf Grund deren sich wichtige Schlüsse über Zeit, Herkommen usw. von Bildern ziehen lassen.

Über die Methoden, wie der Analytiker bei solchen Untersuchungen vorzugehen hat, ist in der einschlägigen Literatur fast nichts vorzufinden. Es werden zunächst folgende Wege eingeschlagen: Einige Körnchen der abgenommenen Substanz werden auf dem Objektträger in auffallendem und durchfallendem Licht mit einem gewöhnlichen mineralogischen Mikroskop beobachtet, das eine Vergrößerung von 30fach bis 750fach zuläßt und mit gekreuzten Nikols versehen ist. Meistens werden die Beobachtungen bei 80facher Vergrößerung gemacht. Dabei ist es häufig möglich, die Schichten von Grundierung und Übermalung zu erkennen und nach Anheften eines solchen Teilchens mit Kanadabalsam oder konzentrierter Rohrzuckerlösung auf dem Objekt-

träger mittels einer Präpariernadel zu trennen. Ferner zeigt es sich, daß besonders bei den Ölbildern die Farbpartikelchen im Bindemittel eingebettet sind. Um dieses zu beseitigen, werden die Teilchen des öfteren auf einem eingeschliffenen Objektträger mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol, manchmal auch Wasser u. a. m., je nach der Zweckmäßigkeit häufig auch unter Erwärmen auf dem Wasserbadaufsatz digeriert und dann die Lösung mittels einer Kapillaren vorsichtig abgesaugt. Auf diese Weise werden die Farbpartikelchen ziemlich einwandfrei freigelegt. Liegen alsdann vielleicht Mischungen vor, so wird ein Ausmustern der Teilchen mittels einer feinen Präpariernadel, die an der Spitze mit einem Hauch Glyzerin zum Festhalten der Teilchen überzogen ist, vorgenommen. Sehr günstig erweist sich hierbei ein binokulares Mikroskop, das eine 20- bis 60fache Vergrößerung zuläßt. Sind in dieser Hinsicht die Vorbereitungen befriedigend ausgefallen, dann erst wird zum Lösungsversuch der Substanz geschritten, von der auf dem Objektträger meist an drei bis vier verschiedenen Stellen einige Körnchen verteilt liegen. Die Lösungsmittel werden mittels einer ausgezogenen Kapillaren zugegeben und zunächst in der Kälte, dann nach vorsichtigem Erwärmen unter dem Mikroskop beobachtet. Löst sich nur ein Teil, so wird die Lösung vorsichtig mittels Kapillaren abgesaugt und mit dieser Lösung entweder eine entsprechende Kristallfällung oder Tüpfelreaktion vorgenommen, während der ungelöste Teil einer anderen Lösungsart unterworfen wird, bis auch er der Analyse zugänglich geworden ist. Unlösliche Teile werden eventuell in kleinen Platintiegeln aufgeschlossen. Einige Körnchen werden außerdem auf einem kleinen Platinblech geglüht und des öfteren mikroskopisch beobachtet. Die Reagentien sind analytisch rein. Liegen einmal zufällig etwas größere Mengen Substanz von einem verletzten Bild vor, so werden diese Lösungsversuche in Spitzröhrchen und darauffolgendes Zentrifugieren ausgeführt. Die Beobachtungen erfolgen dann in Küvetten unter dem Mikroskop.

Die angefügten Abbildungen[2]) zeigen:

Abb. A stellt das verkleinerte Bild in seiner Gesamtheit dar. Das Original ist 48 : 60 cm groß.

[2]) Herr Dr. ROSSMANN unterstützte mich in liebenswürdiger Weise bei den Aufnahmen. Ich möchte ihm hierfür auch an dieser Stelle danken.

Abb. B zeigt die auf Abb. A mit □ bezeichnete Stelle in Originalgröße nach der Substanzentnahme, die mittels eines feinen Seziermesserchens erfolgt. (Helles Pünktchen in der Mitte des ○.)

Abb. C gibt diese gesamte Substanzmenge in 20facher Vergrößerung an. Die Schichtdicke beträgt 0,1 mm.

Diese Menge reichte vollkommen aus, um alle nötigen mikrochemischen Reaktionen bei dieser Pigmentuntersuchung durchzuführen, während die Teilaufnahme in Originalgröße hinlänglich beweisen dürfte, daß mit freiem Auge eine solch geringe Substanzentnahme nicht zu bemerken ist. Im vorliegenden Falle wurde mit Absicht die Substanz aus der Bildfläche und von einer einzigen Stelle entnommen, um die Wirkung deutlich zu machen. In der Regel wird man vom Rande, besonders unter dem Bildfalz, und womöglich an mehreren Stellen die Teilchen entnehmen.

Abb. A zeigt ein Gemälde „Ruhe auf der Flucht", das nach Art Joos van Cleve's († 1540) gemalt ist.

Bei diesem Bild wurden unter anderm folgende Teile untersucht:

1. Hellblaue Farbe des Himmels,
2. grüne Farbe des Waldes,
3. rote Farbe des Umhanges.

Zu 1. Das Mikroskop zeigt (80fache Vergrößerung): hellblaue Teilchen, die in weiße eingebettet sind. Die blauen Teilchen sind eckige, scharfgekantete, grobe Brocken.

Lösung: Mit HCl (1 : 5) tritt schon in der Kälte starke Gasentwicklung auf unter Lösen der blauen Partikelchen mit gelbgrüner Farbe. Die weißen Teilchen bleiben ungelöst zurück. Die Lösung wird vorsichtig mit einer Kapillare abgesaugt und in eine Tüpfelplatte gegeben, während die zurückgebliebenen weißen Teilchen nochmals mit HCl (1 : 5) versetzt und erwärmt werden. Hierbei gehen auch sie unter Gasentwicklung in Lösung. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels kristallisieren feine Nadeln und Blättchen aus.

Glühen auf dem Platinblech zeigt: weiße Teilchen werden erst gelb, dann braunrot.

Blaue Teilchen werden schwarz.

Da bei den blauen Teilchen nunmehr der Verdacht auf eine Cu-Farbe vorliegt, wird folgender Cu-Nachweis benutzt, der auf der katalytischen Wirkung von anwesenden Cu-Ionen in Spuren be-

ruht und den Vorteil hat, mit der ursprünglichen Substanz ohne Trennung der Ionen ausgeführt werden zu können.

Bekanntlich geben Fe···-Salze mit KCNS blutrote Färbung von $Fe(CNS)_3$. Diese Färbung verschwindet nach Zugabe von Thiosulfat infolge Reduktion, benötigt aber einige Zeit. F. L. Hahn und G. Leimbach[3]) haben die katalytische Beschleunigung der Entfärbung durch Kupfersalze zum Nachweis von Kupferspuren verwendet. Der Nachweis ist auch in Form einer Tropfenreaktion auf der Tüpfelplatte ausführbar. Um eine Entscheidung über die Schnelligkeit der Entfärbung treffen zu können, ist ein analoger Blindversuch auf der Tüpfelplatte auszuführen. Die Empfindlichkeit ist so groß, daß noch mit minimalen Mengen ein Nachweis für Cu-Ion zu erbringen ist. In vorliegendem Falle reicht die Substanz vollkommen aus und der Nachweis verläuft p o s i t i v.

Die oben erwähnte Gasentwicklung ist CO_2. Es kommt manchmal vor, daß unter dem Mikroskop z. B. infolge Verschmiertseins der Substanz mit Firnis keine einwandfreie Beobachtung gemacht werden kann. Es wird daher folgende Identifizierung angewandt:

Eine sehr verdünnte Lösung von Na-Carbonat wird durch Phenolphthalein rot gefärbt. CO_2 wird diese Färbung verschwinden lassen unter Bildung von Bicarbonat. F. Feigl[4]) hat für die Durchführung des Nachweises einen kleinen Apparat angegeben, mit dem die Reaktion sehr schön durchgeführt werden kann (vgl. Abb.).

Die Reaktion verläuft in vorliegendem Fall positiv.

Die blaue Farbe ist also Cu-Carbonat, und zwar basisches Cu-Carbonat, Bergblau oder Azurit, das in damaliger Zeit häufig angewandt wurde. Seine chemische Zusammensetzung ist $2CuCO_3$, $Cu(OH)_2$.

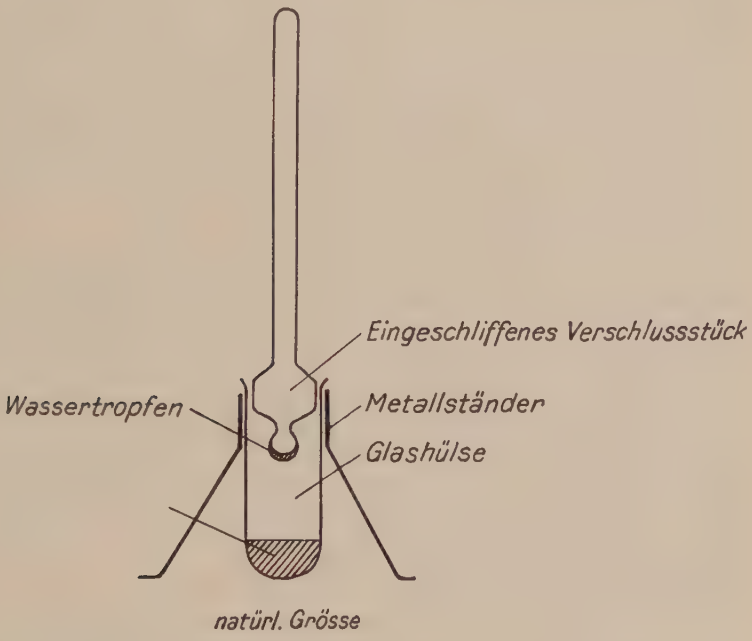
Die weißen Teilchen lösen sich außerdem in verd. HNO_3. Nach dem Eindampfen auf dem Objektträger versetzt man mit H_2O und etwas Essigsäure, gibt dazu ein kleines Körnchen KJ, aber nicht im Überschuß. Es entsteht eine gelb schillernde Kristallfällung von PbJ_2.

Ein Körnchen mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt bräunt sich.

[3]) Ber., 55, 3070 (1922).
[4]) Mikrochemie, VIII, 131 (1930).

Aus all diesen Ergebnissen geht hervor, daß Bleicarbonat, und zwar bas. Bleicarbonat oder Bleiweiß vorliegt. Die hellblaue Farbe ist also eine Mischung aus Bergblau und Bleiweiß.

Zu 2. Unter dem Mikroskop sind dunkelgrüne und blaue Farbpartikel zu sehen, die mit Firnis stark verschmiert sind. Ein



Digerieren mit Alkohol und Absaugen des Lösungsmittels läßt die Farbteilchen einwandfreier beobachten; es sind grobkantige Brocken. Da alle sonstigen Untersuchungsergebnisse analog denen des oben beschriebenen Bergblaues sind, ist zu schließen, daß Berggrün oder Malachit vorliegt, das auch ein bas. Cu-Carbonat ist, aber weniger Carbonat als Azurit enthält. Es hat die Zusammensetzung $CuCO_3 . Cu(OH)_2$. Die blauen Teilchen sind Azurit, bei dessen Nachweis sich auch recht gut die Cu-Reaktion mit K-Ferrocyanid als Kristallfällung anwenden läßt.

Zu 3. Ein Körnchen, das auf dem Objektträger mittels wenig Kanadabalsam auf eine Kante gestellt ist, zeigt zwei Schichten.

Eine weiße Grundierung, auf die die rote Farbe aufgelegt ist. Nach dem Umlegen auf die weiße Unterseite zeigt die obere Fläche ein einheitliches Rot, das transparent aufgetragen ist. Ein rotes Partikelchen, für sich betrachtet, wird im durchfallenden Licht blaßrot, im auffallenden Licht zeigt sich an manchen Stellen leuchtend rote Farbe. Erhitzen auf dem Platinblech läßt nach anfänglichem Verkohlen bei weiterem Glühen eine weiße Asche zurück, woraus auf eine organische Substanz zu schließen ist.

Lösungsversuche: In Soda bleiben die Teilchen auch beim Erwärmen ungelöst. HCl gibt in manchen Teilchen einen Farbenumschlag von Rot nach ockergelb. Gibt man hierzu vorsichtig etwas KOH, so färben sich die nunmehr gelben Teilchen violett. Mit NH_3 löst sich ein Teil der Körnchen leicht auf, während ein Teil ungelöst bleibt.

Aus diesen Ergebnissen dürfte zu schließen sein, daß die organische Substanz Krapplack ist, der mit Carmin geschönt wurde. Für ersteren spricht das Verhalten gegen Soda, HCl und KOH, während für Carmin das Lösen in NH_3 typisch ist.

Die weißen Teilchen der Unterseite ergeben positive Blei- und CO_2-Reaktion; es liegt also auch hier Bleiweiß vor.

Bei einem anderen Bild, das Barent Gael zugeschrieben wird und „Zigeuner" darstellt, konnten unter anderen folgende Farbuntersuchungen durchgeführt werden:

Weiße Farbe der Wolken:

Die weißen Partikel sind stark verschmiert und der Firnis wird, wie oben beschrieben, herausgelöst. Es bleiben grobe Bröckelchen und Blättchen zurück. Mit verdünnter HCl lösen sie sich unter starkem Aufbrausen, das durch CO_2-Entwicklung hervorgerufen wird. Glühen auf dem Platinblech gibt erst gelbe, dann braunrote Färbung der Teilchen.

Es liegt Verdacht auf Bleiweiß vor. Zur Identifizierung des Bleiweißes soll nun die sogenannte Tripelnitrinreaktion angewandt werden, die bei Bleianwesenheit die komplexe Verbindung $K_2Pb\,Cu(NO_2)_6$ gibt. Das Reagens für diese Reaktion ist zu bereiten: 50%ige Essigsäure wird mit Ammonacetat und Kaliumnitrit gesättigt. Die auf Bleiion zu prüfende Lösung gibt man auf den Objektträger. Daneben fügt man mittels einer Kapillaren zirka

die zehnfache Menge einer sehr verd. Cu-Acetatlösung und vermengt beide Lösungen mit einem Glasfaden. Alsdann dampft man vorsichtig ein und gibt hierzu sehr wenig von obigem Reagens. Es scheiden sich dunkelbraune Würfel des Tripelnitrits aus, wenn Pb zugegen ist. Bei dieser Untersuchung verlief die Reaktion positiv; es liegt also Bleiweiß vor.

Ferner wurde von dem Bild die braune Farbe eines Felsens untersucht:

Es zeigen sich unter dem Mikroskop teils dunkel-, teils hellbraune Teilchen, die häufig auf weißen Teilchen aufsitzen. Glühen auf dem Platinblech zeigt: weiße Teilchen werden zunächst gelb, dann braunrot. HCl (1 : 5) löst nur die weißen Teilchen unter starkem Aufbrausen, während die braunen Teilchen zurückbleiben. Die mit einer Kapillaren abgesaugte Lösung bestätigt, mit einem der obigen Pb-Nachweise untersucht, die Anwesenheit von Blei: es liegt also Bleiweiß vor.

Die zurückgebliebenen braunen Teilchen lösen sich kaum merklich in verd. H_2SO_4, selbst nicht beim Erwärmen. Auch andere Lösungsversuche versagen. Deswegen wird ein Versuch gemacht mit Aufschmelzen von einigen ungelösten Substanzkörnchen in einem kleinen Platintiegel mit Kalium-Bisulfat. Die Schmelze wird mit Wasser und etwas HCl ausgezogen und geht mit gelber Farbe in Lösung.

Ein Teil der Lösung wird auf dem Objektträger mit einem Körnchen K-Ferrocyanid versetzt. Er gibt eine blaue Fällung von Ferriferrocyanid. Es liegt also eine Eisenverbindung vor, und zwar stark geglühtes Ferrioxyd, das heißt die Farbe gehört zu den Ockern.

Bekanntlich gibt es verschiedene Arten von Ocker, wie gelber, brauner, roter Ocker, die unter sich wieder in verschiedenartigen Farbnuancen auftreten können, die meist durch Verunreinigung, wie Gips, Ton, Schwefelkies und anderem, in wechselnden Mengen hervorgerufen werden. Das Farbbestimmende jedoch ist ihr Gehalt an Fe, das in wechselnden Mengen chemisch gebundenes Wasser enthält oder nur in Form des Oxyds vorliegen kann. Dazu kommt noch der Gehalt an Kieselsäure, die in sehr beträchtlicher Menge bei allen Ockern anzutreffen ist. In vorliegendem Falle wurde des-

halb eine Prüfung auf Kieselsäure mit der von F. Oberhauser und J. Schormüller[5]) angegebenen Methode durchgeführt.

Die Reagentien hierfür sind:

Eine wässerige Lösung von Ammoniummolybdat;
eine stark alkalische Lösung von $SnCl_2$.
Beide Lösungen sind immer frisch zu bereiten.

Die Prüfung wird wie folgt ausgeführt:

Der andere Teil der in Lösung gebrachten Schmelze wird mit einer Kapillaren in ein Reagenzglas gegeben und mit destilliertem Wasser nach Zugabe von wenig verd. HCl etwas verdünnt. Dazu gibt man die obigen Reagentien, wobei eine blaue Färbung auftritt, die nach kurzer Zeit als Niederschlag ausflockt. Es entsteht zunächst eine komplexe Verbindung einer Kiesel-Molybdänsäure, die durch die alkalische Stannochloridlösung zu einer niederen Oxydationsstufe des Molybdäns reduziert wird, die intensiv blau gefärbt ist. Daneben ist stets ein analoger Blindversuch durchzuführen, der meist auch eine helle blaue Farbe zeigen wird infolge Herauslösens von SiO_2 aus dem Reagenzglas. Der Vergleich der Färbungen beider Proben zeigt leicht, ob Kieselsäure bei der zu prüfenden Substanz anwesend ist.

In unserem Falle verläuft die Reaktion positiv.

Umbrabraun, das in unserem Falle ja auch vorliegen könnte, ist ähnlich den Ockern zusammengesetzt. Es unterscheidet sich von dieser besonders durch seinen Gehalt an Manganoxydhydraten. Eine auf Mangan erfolgte Prüfung verläuft negativ. Sie wurde durchgeführt durch die bekannte Schmelze mit Soda und Salpeter, wobei die grüne Färbung der Schmelze durch Bildung von mangansaurem Alkali ausblieb; auch die Prüfung mit Salpetersäure und Bleidioxyd (Oxydation zu Permanganat), im Spitzröhrchen durchgeführt, verläuft negativ.

Es liegt also ein brauner Ocker vor.

Die Untersuchungen einer gelben und einer roten Farbe desselben Bildes ergaben die nämlichen Reaktionen wie bei der braunen Farbe, woraus hervorgeht, daß das eine Mal ein gelber, das andere Mal ein roter Ocker vorliegt.

Die kurzen Ausführungen dürften genügend veranschaulichen.

[5]) Ztschr. f. anorgan. Chem., **178**, 381 (1929).

Heinz Hetterich, Über die Anwendung mikrochemischer Methoden bei der Pigmentuntersuchung von Gemälden.

Abb. A.

Verlag von **Emil Haim & Co.,** Wien und Leipzig

Heinz Hetterich, Über die Anwendung mikrochemischer Methoden bei der Pigmentuntersuchung von Gemälden.

Abb. B.

Abb. C.

Verlag von **Emil Haim & Co.,** Wien und Leipzig

wie zweckmäßig und zielbewußt heutzutage Untersuchungen von Pigmenten der Tafelmalerei mit Hilfe mikrochemischer Reaktionen durchgeführt werden können. Noch viele andere Beispiele könnten erwähnt werden. So wurde auf einem Bilde, das JAKOB VON RUISDAEL zugeschrieben wird, Smalte, ein damals häufig angewandtes Kobaltsilikat, bei der Untersuchung festgestellt. Die Prüfung auf Kobalt erfolgte mittels Nitroso-β-Naphthol, während SiO_2 nach der oben angegebenen Methode festgestellt wurde.

Bei einer Madonnenstatue, die an einer Stelle nur noch sehr geringe Mengen eines Belages aufwies, konnte festgestellt werden, daß dieser aus Silber besteht. Der Nachweis hierfür wurde mit p-Dimethylaminobenzilidenrhodanin[6]) in acetoniger Lösung erbracht, dessen Silbersalz in saurer Lösung von rotvioletter Farbe ist.

Ultramarin, Neapelgelb, Zinnober, ja fast alle Pigmente, die in der Tafelmalerei bis heute verwendet worden sind, können mittels zweckentsprechender mikrochemischer Reaktionen identifiziert werden. Makrochemische Untersuchungsmethoden kommen im allgemeinen für Bilderprüfungen nicht in Frage, da sie eine zu große Beschädigung, vielleicht gar Zerstörung, eines oft sehr hohen Wertobjekts nach sich ziehen. Dagegen erhellt aus obigen Ausführungen, daß nun bei Anwendung der modernen mikrochemischen Analyse in allen Fällen, selbst bei wertvollstem Untersuchungsmaterial, von dem nur minimalste Mengen entnommen werden dürfen, eine einwandfreie qualitative Analyse erstellt werden kann und somit ein bis jetzt unzugängliches Gebiet der chemischen Forschung eröffnet ist. Dem Fachmann ist damit bei der oft schwierigen Beurteilung älterer Bildwerke ein neues, wertvolles Hilfsmittel an die Hand gegeben, das, wenn bereits die stilistische Untersuchung Zweifel an der Echtheit eines Bildes ergeben hat, mitunter ausschlaggebend sein kann. Voraussetzung wird allerdings dabei sein, daß durch Untersuchungen an zweifellos echten Bildern die zu allen Zeiten und in allen Schulen verwandten Pigmente erforscht worden sind.

Die Untersuchungen wurden in der Versuchsanstalt für Maltechnik an der Technischen Hochschule zu München unter Leitung

[6]) F. FEIGL, Ztschr. f. a. Chem., **74**, 380 (1928).

von Herrn Geheimer Rat Professor Dr. A. Eibner ausgeführt. Das Bildmaterial wurde mir in liebenswürdiger Weise von der Direktion der Staatsgemäldegalerien, Herrn Generaldirektor Geheimer Rat Dr. Dörnhöffer zur Verfügung gestellt. Herr Hauptkonservator Prof. Dr. Gräff gab mir bei den Untersuchungen viele Anregungen. Seine reiche Erfahrung auf dem Gebiete der Bilduntersuchung haben meine Arbeiten sehr gefördert. Ich möchte nicht unterlassen, auch an dieser Stelle allen genannten Herren für ihre weitgehende Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Mikroanalyse auf röntgenspektroskopischem Wege.

Von G. v. Hevesy.

Aus dem Institut für physikal. Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Eingelangt am 14. April 1930.)

Die Methoden der Mikroanalyse, zu deren Entwicklung Professor Emich in so hohem Maße beitrug, haben durch die röntgenspektroskopische Analyse eine wesentliche Bereicherung erfahren. Von den leichtesten Elementen abgesehen, ist die Wellenlänge der Röntgenemissionslinien von der chemischen Verbindung, in welcher das Element vorliegt, praktisch unabhängig und das Auftreten solcher Linien an einer bestimmten Stelle zeigt somit eindeutig das Vorhandensein des gesuchten Elementes an. Etwa 1 mg Analysensubstanz genügt bereits zur Ausführung einer Bestimmung und da das Vorhandensein von $1\,^0/_{00}$ (und oft weniger) des gesuchten Elementes in der Analysensubstanz ohne Schwierigkeiten bestimmt werden kann, gelingt der Nachweis von $^1/_{1000}$ mg und eventuell auch noch wesentlich geringerer Mengen. Es liegt demnach in der röntgenspektroskopischen Analyse eine Methode vor, die wir mit Recht als eine mikroanalytische bezeichnen können. Die wichtigsten Anwendungsgebiete der geschilderten Methode sind Mineralanalysen und die Analyse von Legierungen. Von den zahlreichen Untersuchungen, die über die röntgenspektroskopische Analyse vorliegen, soll nur die Untersuchung von Hadding erwähnt werden, der zum erstenmal die Röntgenspektroskopie zur Untersuchung von Mineralen angewandt hat, sowie die von V. M. Goldschmidt und Thomasen, die eine sehr ausgedehnte Untersuchung über das Vorhandensein und die Verteilung der einzelnen seltenen Erdelemente in Mineralen angestellt haben, und, was die röntgenspektroskopi-

sche Analyse von Legierungen betrifft, die Untersuchungen von GLOCKER. Die röntgenspektroskopische Analyse erlangt die größte Bedeutung beim Nachweis solcher Elemente, die sich mit Hilfe der übrigen analytischen Methoden überhaupt nicht oder nur mit großen Schwierigkeiten nachweisen lassen, wie der seltenen Erden, des Zirkoniums, Hafniums, Niobs, Tantals usw., sowie überhaupt beim Nachweis sehr geringer Mengen der meisten Elemente.

Beim röntgenspektroskopischen Nachweis sucht man meistens das Vorhandensein der stärksten (α_1) Linie des K- oder L-Spektrums nachzuweisen; die Intensität der K α_1-Linie übersteigt die der L α_1-Linie. Da aber die Erregung der K-Linien der schweren Elemente das Anlegen hoher Spannungen an die Röntgenröhre fordert, die in vielen Fällen nicht zugänglich sind, ferner das Arbeiten mit sehr hohen Spannungen manche Nachteile mit sich bringt, zieht man für den Nachweis schwerer Elemente das Aufsuchen des L-Spektrums dem des K-Spektrums vor. Die Anwendung von etwa 30 kV genügt dann auch im Falle der schwersten Elemente.

Häufig wird man aus dem Auftreten der erwarteten Linie bereits auf das Vorhandensein des gesuchten Elementes schließen können, in anderen nur, wenn mehrere Linien nachweisbar sind (etwa neben der Lα_1- die nächststarke Lβ_1-Linie). Um der Gefahr einer etwaigen Koinzidenz zu entgehen, über deren Möglichkeit uns Tabellen des grundlegenden SIEGBAHN'schen Buches über Röntgenspektroskopie aufklären, ist häufig das Aufsuchen mehrerer Linien erwünscht, insbesondere aber im Falle des Vorliegens schwacher Linien, bei denen auch die Möglichkeit vorhanden ist, daß sie ihre Existenz Strukturbildern des Kristalls verdanken. Ein wichtiges Hilfsmittel der röntgenspektroskopischen Identifizierung der Elemente bildet in zweifelhaften Fällen der Vergleich der Intensitäten der erhaltenen Linien. Bei genügend kräftiger Exponierung, und wenn man sich nicht gerade an der Grenze der Nachweisbarkeit befindet, tritt neben der Lα_1-Linie auch das zweite Glied der α-Dublette, die α_2-Linie auf. Die Distanz der zwei Linien auf der photographischen Platte und das Intensitätsverhältnis (in der Gegend von 8:1 für die L-, von 3 : 1 für die K-Dublette) eignen sich vorzüglich zur Charakterisierung des gesuchten Elementes, die eine einfache Entscheidung auch in so außerordentlichen Fällen gestattet, wie wir zum

Beispiel unter Umständen beim Nachweis des Hafniums bei Anwendung hoher Spannungen antreffen. Durch eine ganz merkwürdige Koinzidenz liegt die $L\alpha$-Dublette des Hafniums (1566,1 und 1577,0 X. E.) in der Nähe der $K\alpha$-Dublette des Zirkoniums (784,1 und 788,3) in zweiter Ordnung, in welcher ja die letzteren Wellenlängen mit 2 multipliziert auftreten (als 1568,2 und 1576,6). Auch wenn die scharfe Ausmessung der Linien zur Entscheidung, ob Hafniumlinien vorliegen, nicht genügen sollte, läßt sich die Entscheidung sowohl dadurch erbringen, daß die Entfernung der zwei K-Linien größer, wie auch dadurch, daß ihr Intensitätsverhältnis wesentlich kleiner als das der L-Linien ist. Erniedrigung der Spannung oder Ausblendung der viel weicheren HfL-Strahlen bieten andere Möglichkeiten, die Entscheidung zu treffen.

Die Mikroanalyse auf röntgenspektroskopischem Wege hat ferner den Vorteil, daß sie auch eine quantitative Bestimmung zuläßt. Um dies zu erzielen, wird der zu analysierenden Probe eine geeignete Vergleichssubstanz beigemengt und die Stärken der Linie des zu bestimmenden Elementes und der des Vergleichselementes verglichen. Die quantitative Bestimmung erfolgt mit der Genauigkeit von wenigen Prozenten, das heißt beim Nachweis von z. B. $1\,‰$ des Elementes beträgt der Fehler wenige Einheiten in der fünften Dezimale der Gesamtanalyse. Begnügt man sich mit einer Schätzung der Quantität des gesuchten Elementes, so kann der erwähnte Kunstgriff vermieden werden. Auch die Verfolgung der Absorption des Spektrums in der Analysensubstanz wird zum analytischen Nachweis der Elemente herangezogen.

Mikrochemische Erkennung einiger Barbitursäureverbindungen.

Von **L. van Itallie** und **A. J. Steenhauer.**

Aus dem pharmazeutischen-toxikologischen Institut der Universität Leiden.

(Eingelangt am 18. April 1930.)

Seit Erscheinen der Mitteilung über mikrochemische Reaktionen für Veronal, Luminal und Proponal von L. van Itallie und A. L. W. E. van der Veen[1]) hat sich die Zahl der Barbitursäureverbindungen, welche in der Medizin Anwendung finden, sehr gemehrt. Ab und zu werden Berichte über Vergiftungen, oft mit tödlichem Ausgang, veröffentlicht, welche nach Einnehmen dieser Verbindungen eingetreten sind. Noch vor kurzem waren wir in der Lage, in einem Falle, in dem wir Leichenteile auf die Gegenwart von Giften zu untersuchen hatten, Dial (durch besondere Umstände konnte wahrscheinlich gemacht werden in einer Menge von 1,9 g) als den Tod veranlassendes Gift nachzuweisen.

Die Schwierigkeit der Identifizierung liegt in der Regel in der relativ kleinen Menge der wirksamen Substanz, die aus Leichenteilen abgeschieden werden kann. Doch auch noch aus anderen Gründen sind mikrochemische Reaktionen bei der Erkennung von chemischen Körpern wertvoll.

Wir haben die oben angeführten Reaktionen für eine Anzahl Barbitursäureverbindungen erweitert und lassen hier eine kurze Übersicht unserer Ergebnisse in Tafelform folgen.

Zur Erläuterung möge folgendes bemerkt werden: Für die Re-

[1]) Pharmaceutisch Weekblad, 56, 1112 (1919).

aktionen in Lösungen wurde eine Lösung in Kalilauge (2—100) verwendet. Ein Überschuß an Alkali wurde vermieden.

Abscheidung der Barbitursäureverbindungen durch Essigsäure.

Die Lösung in Kalilauge wird mit Essigsäure deutlich sauer gemacht. Sogleich oder innerhalb kurzer Zeit entstehen Kristalle bei: Proponal, Dial, Luminal und Rutonal.

Vor der Kristallbildung scheiden sich ölige Tropfen ab bei: Veronal, Allonal (die aus dem Allonal „Roche" abgeschiedene Allylisopropylbarbitursäure), Sonéryl, Phanodorm und Sandoptal.

Abscheidung der Barbitursäureverbindungen durch Ammoniumphosphat.

Wird in 2%igen Lösungen in Kalilauge ein kleiner Kristall Ammoniumphosphat gebracht, dann wird die freie Barbitursäureverbindung abgeschieden. Ammoniumphosphat ist anderen Ammonsalzen vorzuziehen, obwohl auch diese die Abscheidung der Säure veranlassen. Zur Bereitung der Lösung ist die Kalilauge nicht etwa durch Natronlauge zu ersetzen, um die Bildung von Natriumphosphatkristallen zu vermeiden.

Es entstehen sogleich oder fast unmittelbar Kristalle bei: Veronal (Fig. 1), Proponal (Fig. 2), Dial (Fig. 3), Luminal (Fig. 6), Rutonal (Fig. 7) und Sandoptal (Fig. 8). Anfänglich entstehen Tropfen, welche nach einiger Zeit oder gleich bei Reiben mit der Platinnadel in Kristalle verwandelt werden, bei: Allonal (Fig. 4), Sonéryl (Fig. 5) und Phanodorm (Fig. 4).

Reaktion mit Thalliumazetat.

Die früher beschriebene Reaktion mit Thalliumnitrat haben wir geändert.

Wird in die Lösung in Kalilauge (2—100) festes Thalliumazetat gebracht, dann geht dieses sehr leicht in Lösung. Es entstehen Kristalle bei: Veronal (nach Reiben) (Fig. 9) und Proponal (Fig. 9), Allonal (Fig. 10) und Phanodorm (Fig. 11).

L. van Itallie und **A. J. Steenhauer**, Mikrochemische Erkennung einiger Barbitursäureverbindungen.

Fig. 8. Sandoptal

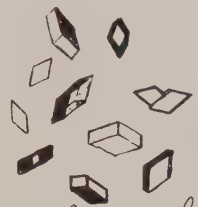


Fig. 9. Veronal-Thallium
Proponal-Thallium

Fig. 10. Allonal-Thallium

Fig. 11. Phanodorm-Thallium

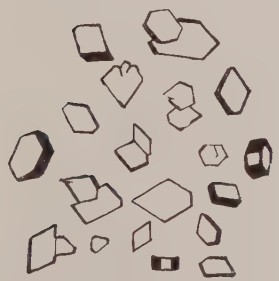


Fig. 12. Dial-Kupfer-Ammon.

Fig. 13. Bretonal
Kupfer-Ammoniak

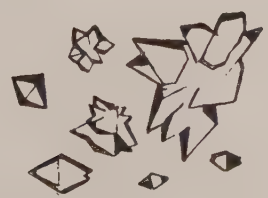


Fig. 14 Sandoptal
Kupfer-Ammoniak.

Verlag von **Emil Haim & Co.**, Wien und Leipzig

Dialkristallen treten Prismen und Nadeln hervor, die so stark an Zahl zunehmen, daß sie schließlich die ursprünglichen Kristalle völlig bedecken.

An der Hand der Tafel erscheint es uns möglich, durch Kombination von Reaktionen die Identität einer der genannten Barbitursäureverbindungen zu ermitteln.

Mitteilungen zur Mikro-Stahlanalyse.

Von **J. Kassler.**

Aus dem chemischen Laboratorium der Poldihütte in Kladno, Č. S. R.

(Eingelangt am 18. März 1930.)

In einem Hüttenlaboratorium kommt es häufig vor, daß für eine durchzuführende Analyse weniger als 0.5 g Stahl zur Verfügung stehen, wenn es sich z. B. um die Analyse eines kleinen Werkzeuges oder Maschinenbestandteiles handelt, oder aus sonst einem Grunde nicht mehr Substanz verfügbar ist. Da eine Makroanalyse mit so geringen Substanzmengen undurchführbar ist, mußte man zu anderen Hilfsmitteln greifen und fand in der Mikroanalyse einen willkommenen Ausweg.

Durch das Entgegenkommen des Herrn Prof. EMICH war es dem Schreiber dieser Zeilen möglich, die Methodik der Mikroanalyse an der technischen Hochschule in Graz kennenzulernen. Die erworbenen Kenntnisse wurden sodann für die Bedürfnisse eines Hüttenlaboratoriums in der Weise verwertet, daß sich hierbei kein reines Mikroverfahren, sondern in den meisten Fällen ein Halbmikroverfahren (Zentrigrammverfahren) herausbildete, und zwar aus folgendem Grunde:

Da die Analysenresultate meist nur Bruchteile eines Prozentes betragen, würden bei Einwaagen unter einem Zentrigramm selbst mit der Mikrowaage unfeststellbare Niederschlagsmengen resultieren. Bei der Einwaage von einigen Zentigrammen jedoch kam man in den meisten Fällen aus.

Es sollen nun nachstehend einige Analysenvorschriften, die sich bewährt haben und der Makroanalyse nachgebildet wurden, angegeben werden:

1. Kohlenstoffbestimmung im Stahl.

0,05 g Stahl werden in einem kleinen Porzellanschiffchen mit 0,05 g reinem Bleisuperoxyd nach DENNSTEDT überschichtet und in einem Verbrennungsofen[1]) zehn Minuten auf 1200° C erhitzt, wobei ein langsamer Strom von Sauerstoff durchgeleitet wird. Derselbe passiert vor dem Verbrennungsrohr ein Natronkalkrohr und einen Tropfenzähler, der mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt ist. Hinter dem Verbrennungsrohr befindet sich zuerst eine Waschflasche mit Chrom-Schwefelsäure, dann eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und ein U-Rohr mit Phosphorpentoxyd. Dann kommt das für die Absorption der CO_2 bestimmte U-Rohr, welches mit Natronkalk gefüllt ist und am Austrittsende eine 2 bis 3 mm hohe Schicht von Phosphorpentoxyd enthält. Den Abschluß der Apparatur bildet ein mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllter Tropfenzähler. Alle Absorptionsrohre und Waschflaschen sind entsprechend klein bemessen, um den toten Raum möglichst gering zu gestalten.

Bei so geringen Auswaagen ist natürlich die Menge des Sauerstoffes, die Zeit seiner Einwirkung, die Reinheit des Zuschlages und die Beschaffenheit der Verbindungsschläuche von größter Wichtigkeit. Bei der Durchführung der Analyse wurden diesbezüglich die Erfahrungen von Prof. PREGL, die in dessen Lehrbuch über organische Mikroanalyse veröffentlicht sind, verwertet.

Ein Blindversuch für Sauerstoff und Bleisuperoxyd, der genau so ausgeführt wird wie die Stahlanalyse, muß abgezogen werden.

Derselbe war, einigemal ausgeführt, stets ganz konstant 0,12 mg. Die verwendeten Schläuche waren vorbehandelt (gealtert). Das Wägen der Röhrchen erfolgte unter den bekannten Vorsichtsmaßregeln (Mikrochemisches Praktikum von EMICH, Seite 48 54).

Handelt es sich um einen schwerer verbrennlichen, höher legierten Stahl, so müssen außer Bleisuperoxyd noch etwa 0,05 g eines unlegierten Stahles behufs besserer Verbrennung zugesetzt werden, wie dies auch aus der Makroanalyse bekannt ist.

---

[1]) Der Ofen hat eine Länge von 12 cm und wird durch zwei Silitstäbe geheizt. Das Verbrennungsrohr ist 20 cm lang und hat eine lichte Weite von etwa 7 mm.

2. Manganbestimmung in unlegierten oder leicht legierten Stählen.

Die Manganbestimmung wurde maßanalytisch nach PROCTER SMITH (in der Modifikation nach HEIKE) wie folgt ausgeführt:

0,02 bis 0,05 g Stahl (je nach der Höhe des Mangans) werden in einem Bechergläschen von 50 cm^3 Inhalt in 5 cm^3 eines Salpeter-Schwefelsäuregemisches gelöst, kurz gekocht, mit 10 cm^3 Wasser verdünnt und mit 4 cm^3 einer 10%igen Ammoniumpersulfatlösung und 2 cm^3 Silbernitratlösung versetzt. Man erhitzt zum Kochen, erhält eine Minute im Sieden, verdünnt nach dem Abkühlen mit 25 cm^3 Wasser und titriert die Übermangansäure in bekannter Weise mit arseniger Säure.

Säure zum Lösen: 300 cm^3 Wasser, 100 cm^3 Salpetersäure (D = 1,18), 100 cm^3 konz. Schwefelsäure.

Silbernitrat: 0,5 g $AgNO_3$ auf 100 cm^3.

Arsenige Säure: 1 g As_2O_3 und 5 g Na_2CO_3 (wasserfrei) werden in 400 cm^3 heißem Wasser gelöst und dann mit 6400 cm^3 Wasser verdünnt.

Zur Titration wurde eine Bürette von 10 cm^3 Inhalt verwendet, bei der jeder Kubikzentimeter in 50 Teile unterteilt war.

Die Titerstellung erfolgte empirisch, mit einem Stahl von bekanntem Mangangehalt. Bei 0,05 g Einwaage entspricht 1 cm^3 arseniger Säure etwa 0,1% Mn.

Die Analyse gibt in zehn Minuten verläßliche Werte.

3. Nickelbestimmung im Stahl.

Die Bestimmung des Nickels kann maßanalytisch oder gewichtsanalytisch erfolgen.

a) Maßanalytisch nach MOORE.

0,05 bis 0,1 g Stahl werden in einem schmalen Gläschen von 50 cm^3 Inhalt in 3 cm^3 Salpetersäure (D = 1,18) und einigen Tropfen Schwefelsäure 1 : 3 gelöst, kurz gekocht und mit Wasser stark verdünnt. Es werden nun 3 cm^3 Ammontartrat zugesetzt, schwach ammoniakalisch gemacht, ausgekühlt, hierauf 5 cm^3 Jodkaliumlösung und 1 cm^3 Silbernitratlösung zugegeben und nun das Nickel in bekannter Weise mit Cyankalium titriert. In 10 bis 15 Minuten erhält man Werte, die sehr schön mit denen der Makro-

analyse übereinstimmen. Die Titerstellung erfolgt empirisch mit einem Stahl von bekanntem Nickelgehalt.

Lösungen.

Silbernitrat: 0,5 g $AgNO_3$ in 100 cm^3 H_2O.

Cyankalium: 8 g 60%iges Cyankali auf 1 Liter H_2O.

Jodkalium: 40 g KJ in 300 cm^3 H_2O.

Ammontartrat: 100 g Weinsäure + 200 cm^3 H_2O + 100 cm^3 NH_3 konz.

b) Gewichtsanalytisch.

5 mg Stahl werden in einem Mikrobecher in einigen Tropfen verdünnter Salzsäure gelöst, mit einem Tropfen Salpetersäure oxydiert und mit Wasser verdünnt. Man macht nach Zusatz von etwa 0,5 cm^3 Ammontartrat schwach ammonalkalisch, versetzt mit 1 bis 2 cm^3 1%iger Dimethylglyoxiumlösung (je nach der Höhe des Ni-Gehaltes) und erwärmt einige Minuten. Es wird nun über ein EMICH'sches Filterstäbchen filtriert, mit 20%igem Alkohol einigemal gewaschen, hierauf bei 110° C getrocknet und gewogen.

Erstmalig wurde von R. STREBINGER[2]) mikroanalytisch der Nickelgehalt in Ni-Stählen auf gleiche Weise bestimmt und es wurden ebenfalls sehr gute Werte erhalten. R. STREBINGER arbeitete unter Anwendung der PREGL'schen Filterröhrchen.

In sehr vorteilhafter Weise läßt sich für diese Bestimmung der von SCHWARZ-BERGKAMPF[3]) angewendete Filterbecher mit porösem Glasfilter (Schott u. Gen.) verwenden. Ich arbeitete bei Prof. EMICH damit und behielt ihn für viele quantitative Arbeiten bei, da das Auflösen, Fällen und Filtrieren in einem Gefäß erfolgen kann.

Chrombestimmung im Stahl.

0,1 g Stahl wird in 10 cm^3 einer Schwefelsäure 1 : 5, welche im Liter 60 g Natriumbiphosphat[4]) gelöst, enthält, in mäßiger Wärme gelöst, mit 1 cm^3 Salpetersäure (D = 1,18) oxydiert und einige Minuten in der Wärme digeriert. Man verdünnt mit 50 cm^3 Wasser und erhitzt zum Kochen. Die Lösung, welche ganz klar sein muß, wird nun zur Oxydation des Chroms in der Kochhitze tropfen-

[2]) Österr. Chem. Ztg., Nr. 9 (1919).

[3]) Ztschr. analyt. Chem., **69**, 336 (1926).

[4]) Um das Wolfram in Lösung zu halten.

weise mit Kaliumpermanganat (10 g im Liter) so lange versetzt, bis Mangansuperoxyd ausfällt und überdies ein Überschuß von Kaliumpermanganat sichtbar ist. Man erhält weiter im Kochen und gibt nun tropfenweise Salzsäure 1 : 1 zum Lösen des Mangansuperoxyds und Zersetzen des überschüssigen Kaliumpermanganats zu, bis die Lösung ganz klar wird. Das gebildete Chlor wird zwei bis drei Minuten kräftig ausgekocht. Nach dem Abkühlen und Verdünnen wird die gebildete Chromsäure in bekannter Weise mit Eisenammonsulfat und Kaliumpermanganat titriert.

Das Auflösen des Mangansuperoxyds mit Salzsäure sowie die Länge des Auskochens des überschüssigen Chlors muß an einigen Stählen mit bekanntem Chromgehalt geübt werden, damit die nötige Sicherheit erreicht wird. Ein zu kurzes Auskochen kann eher schaden als ein zu langes. Örtliche Verhältnisse, wie Größe der Flamme, Intensität des Kochens usw., sind für die Dauer des Kochens maßgebend. Man trifft bald die richtige Menge Salzsäure, ohne einen zu großen Überschuß zu nehmen. In der angegebenen Verdünnung ist eine Zersetzung der Chromsäure durch Salzsäure erst bei längerem Kochen und größerem Salzsäureüberschuß möglich. Dauer der Bestimmung 20 Minuten.

Bei wolframfreien Stählen kann beim Auflösen des Stahles sofort mit der Schwefelsäure auch die Salpetersäure zugesetzt werden, wodurch ein rascheres Lösen erfolgt.

In chromreichen oder chrom- und nickelreichen Stählen, die sich in Säure schwer lösen, werden 0,05 g in einem kleinen Silbertiegel mit Natriumsuperoxyd geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, auf 200 cm^3 gefüllt und in 100 cm^3 des Filtrates die Chromsäure in bekannter Weise titriert.

Zusammenfassung.

Es wird die Bestimmung von C, Mn, Cr und Ni im Stahl angegeben, falls nur sehr geringe Substanzmengen vorliegen.

Die Bestimmungen lehnen sich im großen und ganzen an die Makroanalyse an, lassen aber doch in der Art der Durchführung Unterschiede erkennen, die ein vorheriges Eingehen in die Methodik der Mikroanalyse nötig machen.

Die Verwendung von Jod-Phenol zum histochemischen Nachweis kleinster Stärkemengen.

Von **Josef Kisser.**

(Eingelangt am 5. Mai 1930.)

So empfindlich auch Jod mit Stärke reagiert, so versagt diese Reaktion mit den gewöhnlichen Reagentien doch dort, wo es sich um den Nachweis kleinster Stärkemengen handelt, wie z. B. der kleinsten Stärkeeinschlüsse (autochthone Stärke) in den Chloroplasten. Schuld daran ist nicht vielleicht eine zu geringe Empfindlichkeit der Reaktion selbst, sondern der Umstand, daß die Stärkekörnchen von anderen Inhaltsstoffen der Zelle verdeckt oder infolge deren Eigenfärbung oder Anfärbung durch das Jod nicht hervortreten können.

Man hat daher auf verschiedene Art versucht, über die Störungen von seiten des Zellinhalts hinwegzukommen. Besonders zwei Verfahren wurden in dieser Hinsicht öfters versucht, nämlich die Ausführung der Jodreaktion nach Entfernung der störenden Zellinhaltsbestandteile durch Eau de Javelle, ein Verfahren, das von HEINRICHER[1]) herrührt, und zweitens die Benutzung des Jods in Verbindung mit einem starken Aufhellungsmittel, vor allem des Chloralhydrats, das von MEYER[2]) empfohlen wurde. Beide Verfahren haben jedoch gewisse, nicht unwesentliche Nachteile, auf die an anderer Stelle ausführlicher eingegangen werden soll. Hier sei nur zusammenfassend festgestellt, daß das Eau de Javelle keinen lokalisierten Nachweis in der Zelle selbst gestattet,

[1]) HEINRICHER E., Verwendbarkeit des Eau de Javelle zum Nachweis kleinster Stärkemengen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie, **3**, 213 bis 215 [1886]).

[2]) MEYER A., Das Chlorophyllkorn in chemischer, morphologischer und biologischer Beziehung. Leipzig 1883, S. 28 bis 29.

da eben alle Zellinhaltsbestandteile mit Ausnahme von Kieselkörpern und Kalkoxalatkristallen aus der Zelle herausgelöst werden, und daß außerdem in gewissen Fällen die Gefahr besteht, daß bei der notwendigen längeren Einwirkung des Eau de Javelles auch die Stärkekörner angegriffen oder gelöst werden. Durch die Verwendung von Jod in Verbindung mit Chloralhydrat tritt zwar die Stärke in dem stark aufgehellten Gewebe überaus deutlich hervor, doch lassen sich nach der Behandlung mit Chloralhydrat Form, Größe und Lokalisierung und oft auch die Mengenverhältnisse der Stärkekörnchen nicht mehr feststellen, da durch das Chloralhydrat die Zellinhaltsbestandteile völlig verquellen und die Stärkekörner selbst stark aufquellen; Form- und Größenveränderungen sind eine natürliche Folge davon.

Ein idealer Nachweis kleinster Stärkemengen ist demnach nur dann möglich, wenn Jod in Verbindung mit einem stark aufhellenden Medium verwendet wird, das Stärke und sonstigen Zellinhalt nicht verändert. Die weitaus meistens stark lichtbrechenden Medien, wie Canada-Balsam, Nelkenöl, Anilin, Styresin, Monobromnaphthalin und andere, müssen dabei von vornherein ausschalten, da bei Verwendung dieser als Lösungsmittel für Jod die Stärke nicht angefärbt wird; für den Eintritt der Jodfärbung ist es unbedingt notwendig, daß sich die Stärke in einem gequollenen Zustande befindet oder daß die verwendeten Reagentien eine gewisse Menge Wasser enthalten, durch die eine Quellung der Stärke ermöglicht wird. Als ein besonders günstiges Aufhellungsmittel wurde nun das Phenol gefunden, das bereits von NAUMANN[3]) in Verbindung mit Jod zum Nachweis von Stärke benutzt wurde, das aber merkwürdigerweise bis jetzt nur sehr wenig Verwendung fand. Zum Stärkenachweis verwendet man Phenol, in das einige Kriställchen Jod eingetragen werden, die sich rasch mit brauner Farbe lösen. Das auf Stärke zu prüfende Objekt wird in diese Lösung eingelegt und nach kurzer Zeit, bei dünnen Schnitten in wenigen Minuten, ist die Aufhellung fertig und vorhandene Stärke, selbst in minimalster Menge, tritt an Ort und Stelle, in keiner Weise verändert, überaus scharf hervor. Darin liegt ein großer Vorteil gegenüber der Jod-Chloralhydrat-

[3]) NAUMANN E., Mikrotekniska Notiser VIII—IX. Om jodfenol som mikrokemist reagens. (Bot. Notiser, 197—202 [1917].)

Methode. Daß sich durch Jod-Phenol die Stärke nicht blau, sondern anfangs mehr rotviolett oder rotbraun und schließlich tief schwarz färbt, kann in keiner Weise gegen diese Reaktion sprechen, im Gegenteil, die tief dunkel gefärbten Körnchen heben sich von dem völlig aufgehellten und durchsichtigen Gewebe ganz besonders scharf ab. Einen Nachteil besitzt das Reagens in dieser Form wohl, und zwar den, daß frische Schnitte damit nicht behandelt werden können. Da sich Phenol nur in sehr geringer Menge in Wasser löst (6,2 Teile Phenol in 100 Teilen Wasser) und sich daher mit dem in frischen Schnitten vorhandenen wässerigen Zellinhalt nicht mischt, treten sehr störende Emulsionsbildungen auf oder das Phenol dringt überhaupt nicht in den Schnitt ein. In dieser Art kann daher Jod-Phenol nur bei trockenen Schnitten oder bei Schnitten aus Alkohol verwendet werden.

Die Versuche gingen nun dahin, das Phenol durch geeignete Zusätze wasserunempfindlich zu machen, und solche wurden auch gefunden. So ist Jod-Phenol in allen Verhältnissen mit Jod-Chloralhydrat (5 : 2) mischbar. Je nach der Menge des zu Phenol zugesetzten Chloralhydrats wird die Wasserempfindlichkeit des Phenols immer mehr und mehr herabgesetzt; anderseits kann durch einen größeren Zusatz von Phenol zu Chloralhydrat dessen verquellende Wirkung auf die Stärke ausgeschaltet werden. Die Gemische besitzen ebenfalls eine sehr starke Lichtbrechung. In dem Maße, als der Zusatz von Jod-Phenol zum Jod-Chloralhydrat vermehrt wird, färbt sich die Stärke nicht mehr rein blau, sondern mehr blauviolett, rotviolett, braunstichig usw. Die Deformierung der Stärke durch das Chloralhydrat kann dadurch ausgeschaltet werden, daß man zum Stärkenachweis dem Jod-Chloralhydrat einen gleichen Teil Jod-Phenol zusetzt. Bei geringeren Jod-Phenol-Zusätzen stellt sich alsbald wieder die Verquellung ein. Da die Chloralhydrat-Phenol-Gemische die Fähigkeit haben, relativ große Mengen Wasser aufzunehmen, ohne daß es zu einer Emulsionsbildung kommt, so kann auf diesem Wege auch die Wasserempfindlichkeit des Phenols in gewünschtem Maße herabgesetzt werden. Am günstigsten erwies sich in dieser Hinsicht ein Gemisch von fünf Teilen Jod-Phenol und drei Teilen Jod-Chloralhydrat, da zu einem Teil dieses Gemisches ein Teil Wasser zugesetzt werden muß, bis wieder eine Emulsionsbildung auftritt. Da

nun in den auf Stärke zu prüfenden Schnitten bedeutend weniger Wasser vorhanden ist, als dem Volum des zugesetzten Reagens entspricht, so sind Störungen der Reaktion in dieser Hinsicht ausgeschlossen. Bei Behandlung von lebenden Schnitten mit diesem Gemisch wird der Zellinhalt weitgehend deformiert und von der Chloroplastenform ist nicht mehr viel zu erkennen. Man darf eben nicht vergessen, daß die meisten histochemischen Reagentien kein Fixierungmittel für den Zellinhalt sind. Die Zerstörung der Chloroplasten läßt sich aber vermeiden, wenn man in Alkohol konserviertes und gehärtetes Material verwendet.

Will man das Chloralhydrat umgehen und auf andere Art die Wasserempfindlichkeit des Phenols vermindern, so kann dies auch durch Zusätze von Alkohol oder Glyzerin geschehen. Sowohl in Alkohol als auch Glyzerin ist Phenol in allen Verhältnissen löslich. Allerdings wird durch diese Zusätze die Lichtbrechung und damit die aufhellende Wirkung des Phenols herabgesetzt, durch den Alkohol begreiflicherweise stärker als durch das Glyzerin. Gemische von Jod-Phenol und alkoholischer Jodlösung oder Jod-Glyzerin haben aber den Nachteil, daß sich im Maße des Zusatzes trockene Stärke nur noch ganz schwach oder überhaupt nicht anfärbt. Mit Wasser befeuchtete Stärke färbt sich wohl an, aber ungleich, falls nur sehr wenig Wasser vorhanden war. Um eine rasche und gleichmäßige Färbung der Stärke zu erhalten, ist es daher unbedingt notwendig, daß den Gemischen auch etwas Wasser zugesetzt wird. Durch geringe Zusätze von Alkohol oder Glyzerin zum Phenol wird dessen Wasserempfindlichkeit nur wenig herabgesetzt und es kommt bei Behandlung größerer und wasserreicherer Schnitte mit solchen Gemischen leicht zu Emulsionsbildungen. Solche entstehen aber auch dann, wenn das mit einem Deckglas bedeckte, in einem Alkohol-Phenol-Gemisch sich befindliche Objekt längere Zeit an der Luft liegenbleibt. Am Rande des Deckglases beginnt nämlich der Alkohol ziemlich rasch abzudunsten, das Lösungsvermögen des Gemisches für Wasser wird dadurch rasch herabgesetzt, und in dem Maße, als der Alkohol abdunstet, kommt es zu Entmischungen, die mit störenden Trübungen der Flüssigkeit verbunden sind. Als günstigste Zusammensetzung des Phenol-Alkohol-Gemisches wurde folgende gefunden: 8 Teile Jod-Phenol, 4 Teile Jod-Alkohol und 1 Teil Wasser.

Dieses Gemisch ist sehr unempfindlich gegen Wasser, und zu 10 ccm können etwa 4 bis 5 ccm Wasser zugesetzt werden, bis es zu einer Trübung kommt. Eine Trübung durch am Deckglasrande abdunstenden Alkohol tritt erst nach langer Zeit ein, und schließlich kann man ja die Präparate, wenn sie länger aufbewahrt werden sollen, provisorisch mit Paraffin verschließen. Vorteilhafter ist es, an Stelle des Alkohols dem Phenol Glyzerin zuzusetzen, und zwar in derselben Menge, wie für Alkohol angegeben, und auch den Wasserzusatz in gleicher Menge zu nehmen. Ein solches Gemisch ist noch unempfindlicher gegen Wasser, und ein Teil muß etwa mit dem gleichen Teil Wasser versetzt werden, bis es zu einer dauernden Trübung kommt. Der Glyzerinzusatz setzt nicht nur die Lichtbrechung des Phenols weniger herab, sondern es fällt auch die nach längerer Zeit bei den Alkoholgemischen durch Abdunsten des Alkohols eintretende Trübung weg, da ja das Glyzerin nicht verdunsten kann. Wenn auch die Lichtbrechung dieser Gemische niedriger ist als die des reinen Phenols, so macht sich dies doch kaum ungünstig bemerkbar. Im Gegenteil ist dies sogar manchmal nur angenehm, da in solchen Gemischen gewisse Details in der Zelle deutlicher auszunehmen sind als in reinem Phenol, wo sie infolge der starken Aufhellung mehr oder minder weitgehend verschwinden. Will man auf die starke Aufhellung durch reines Phenol nicht verzichten, so hat man ja immer die Möglichkeit, die Schnitte aus Alkohol in Jod-Phenol zu bringen oder ein Gemisch von Jod-Chloralhydrat und Jod-Phenol zu verwenden.

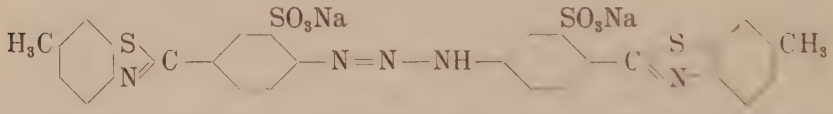
Some Color Reactions for Magnesium.

By **I. M. Kolthoff.**

(Eingelangt am 7. April 1930.)

In recent years some new color reactions for magnesium have been described in the literature. In this paper some experimental details with regard to the application of these reactions will be discussed.

I. Titan yellow G: Sodium salt of the diazoamino compound of dehydro-thio-p-toluidinsulfonic acid (or the mixed diazoamino compound of dehydro-thio-p-toluidinsulfonic acid and primuline dehydro-thio-p-toluidinsulfonic acid).



(Schulz' Farbstofftabellen, 1923, No. 198; F. M. Rowe. Color Index 1924, No. 813.)

Titan yellow G has been proposed by the author[1]) as a reagent for the detection of magnesium. A product marketed by the "British Drug Houses, London, which appeared to have the same properties as „Titangelb A" furnished by Dr. G. Grübler, Leipzig, was used. To 10 cc. of the solution to be tested 0,1 to 0,2 cc. of a 0,1% solution of the indicator in water and about 0,25 to 1 cc. 4 N sodium hydroxide are added. In the absence of magnesium the mixture has a brownish-yellow color; if 5 mg magnesium per liter are present, the solution turns nicely red, with 1 mg. Mg p. l. orange. If a blank without Mg is used for comparison, 0,2 of a mg. Mg p. l. can be detected (sensitivity). Small amounts of calcium intensify the color of the magnesium reaction product, which must

[1]) I. M. Kolthoff, Biochem. Z., **185**, 344 (1927).

be considered in the application of the reagent to the colorimetric determination of magnesium in presence of calcium salts. In the paper[1]) referred to, it has been shown that the reaction is very suitable for the detection and approximate estimation of traces of magnesium in alkali salts. Similarly it can be used for the detection of this element in calcium salts. In testing calcium carbonate for the presence of magnesium, it was found recently that the most delicate procedure is to dissolve this salt in a small excess of hydrochloric acid then add the indicator and make alkaline with 1 to 2 cc. 4 N sodium hydroxide, a precipitate of calcium carbonate not interfering. 50 mg. of calcium carbonate are treated with 4 drops 4 N HCl, 10 cc. of water and 0,2 cc. 0,1% titan yellow, and 1 to 2 cc. 4 N sodium hydroxide are added. In the presence of 0,1% magnesium in the calcium carbonate a bright red color appears and even 0,01% of magnesium can be detected by comparing with a blank. In the so called "chemically pure" commercial products of calcium carbonate, the presence of magnesium was easily shown.

Previously (lit. ref. 1) it had been found that zinc interferes with the detection of magnesium; it is made harmless by the addition of an excess of sodium sulfide. More advantageous is the use of potassium cyanide. To a solution of 0,5 g. zinc sulfate in 10 cc. of water, 0,8—1 g. potassium cyanide is added; the precipitate formed dissolves on shaking. Then 0,1 to 0,2 cc. of 0,1% indicator solution and 1 to 2 cc. 4 N sodium hydroxide are added. In the absence of magnesium the solution turns brown, in the presence of magnesium, red or orange-red. 0,001% Magnesium in zinc salts can be detected easily; by changing the amount of zinc salt, the sensitivity can be varied ad libitum.

Nickel, cobalt and manganese give the same reaction as magnesium and, therefore, interfere with the detection of the latter element. 10 cc. of a solution containing 10 mg. Ni p. l. gives an orange-red color, sensitivity 3 mg. p. l. Nickel can be made harmless by the addition of an excess of potassium cyanide as has been described under zinc, or by precipitation with ammonium sulfide. In the latter case, however, filtration is necessary; this can be avoided by using potassium cyanide. Cobalt behaves in the same way as nickel; the reaction has the same sensitivity. It can be made in-

active by addition of cyanide; however, a yellowish-green color develops and the detection of magnesium is then not as delicate. It is better to remove cobalt as sulfide and to test the filtrate for magnesium. The same holds for manganese, which gives a sensitive reaction with titan yellow (sensitivity about 1 mg. p. l.) On addition of an excess of potassium cyanide, part of the manganese is oxidized by the air to brown higher oxides. Manganese can be removed in ammoniacal medium by boiling with hydrogen peroxide. The manganese dioxide, however, adsorbs a relatively large part of the magnesium. It is better to remove the manganese as sulfide. To a solution of 100 mg. manganous chloride in 10 cc. of water and excess of ammonium sulfide is added, whereupon the mixture is filtered through a dense filter. To the filtrate 0,1 to 0,2 cc. of indicator and an excess of sodium hydroxide are added so that all ammonia from ammonium salts is liberated and an excess of free strong base is present. A red color indicates the presence of magnesium; 0,05% of magnesium could easily be detected in the manganous chloride in the way described. The same procedure can be applied to the detection of magnesium in the presence of nickel and cobalt.

Beryllium does not interfere, if enough sodium hydroxide is added to dissolve the beryllium hydroxide. Therefore, magnesium in beryllium salts can be easily detected by means of titan yellow. It should be mentioned, however, that beryllium decreases the sensitivity of the reaction for magnesium, about 0,4% magnesium in beryllium salts can be found without any special separation (Be reacts with 1. 2. 5. 8. oxyanthraquinone: comp. sub 2).

Lanthanium does not react with titan yellow (comp. 1. 2. 5. 8. oxyanthraquinone). With regard to interferences by other elements the reader is referred to the previous papers.

H. D. Barnes[2]) recently proposed the use of Clayton yellow as a dyestuff for the detection of magnesium. In order to learn its behavior experiments have been made with a sample of Clayton yellow prepared by the National-Aniline and Chemical Company New York (N. Y.). Its behavier towards the different elements

[2]) H. D. Barnes, J. Afr. Chem. Inst. **11**. 67 (1928); Chem. Abstr. **23**. 1838 (1929). This substance is listed in Schulz (Farbstofftabellen) and Rowe (Color index) under the same number as titan yellow.

mentioned is exactly the same as that of the two products of titan yellow. The sensitivity, towards different elements is also the same, with the exception of magnesium, which can be detected down to a concentration of 0,5 mg. p. l., whereas with titan yellow 0,2 mg. Mg p. l. is the limit.

The author has tried to apply the reaction with titan yellow as a spot test on filter paper or on a porcelain spot plate. Titan yellow paper was prepared, a drop of the solution to be tested placed on it and then 1 drop 0,5 N sodium hydroxide. However, it was found with ten different kinds of filter paper that a red color appeared after the application of sodium hydroxide, even though the solution did not contain any magnesium. Even "blueband" paper of SCHLEICHEH and SCHÜLL 589 washed with hydrofluoric acid behaved in the same way. On the other hand a delicate test for magnesium is obtained on a porcelain spot plate. One drop of the solution is mixed with a small drop of 0,1% indicator solution and 1 drop 0,1 N sodium hydroxide. The following behavior is observed.

Drop containing mg Mg p. l.	Absolute amount of Mg present	Appearance mixture
200 mg. p. l.	10 μg.	red color
100 mg. p. l.	5 μg.	red color
40 mg. p. l.	2 μg.	pink-orange (distinctly different from blank)
30 mg. p. l.	1,5 μg.	pink-orange (distinctly diff. from blank)
0 mg. p. l.	0 μg.	Orange

The sensitivity therfore is about 1,5 μg. magnesium in the drop.

It seemed interesting to determine, whether a mixture of a magnesium solution with titan yellow can be used as an indicator for hydroxyl ions. It is well known, that the choice of suitable indicators, which change color in distinetly alkaline medium (p H around 12—13) is very limited. The indicators now available have no pronounced color change, and either have a large salt error (tropaeolin o) or an unstable alkaline form (nitramin). The application of a magnesium-titan yellow mixture is based on the fact that the precipitating magnesium hydroxide is colored red in

presence of titan yellow. It is to be expected, that the sensitivity of such a mixture will be dependent upon the magnesium concentration and to a lesser extent on the titan yellow concentration, Hence by varying the magnesium concentration indicators of different sensitivity towards hydroxyl ions can be prepared. The mixture of magnesium chloride and titan yellow has to be freshly made; on standing one or two days a yellow flocculent precipitate, containing magnesium and part of titan yellow is formed. The sensitivity of the following two reagents towards hydroxyl ions has been determined.

Reagent 1 : 0,05% Titan yellow and 0,01% Magnesium (as magnesium chloride).

Reagent 2 : 0,05% Titan yellow and 0,05% Magnesium (as magnesium chloride).

Reagent 1: To 6 c. c. solution 0,2 c. c. reagent is added:

0,01 N NaOH: red-pink color
0,005 N NaOH: pink-orange
0,0037 N NaOH: brown-orange
0,0025 N NaOH: pure-yellow (as water).

There is a very marked difference in color between 0,005 N NaOH (p OH = 2,3) and 0,0037 N NaOH (p OH = 2,43). Sensitivity in unbuffered solution: 0,003 N NaOH.

Reagent 2: To 6 c. c. solution 0,2 c. c. reagent is added:

0,01—0,005 N NaOH: brilliant dark red-pink
0,0025 N NaOH: orange red (develops somewhat on standing)
0,0017 N NaOH: after a few seconds orange-pink
0,0012 N NaOH: after a few seconds distinctly orange
0,001 N NaOH: yellow.

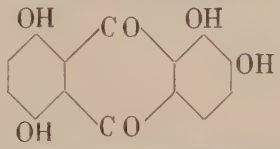
Sensitivity in unbuffered solution: 0,001 N NaOH. The entire color change takes place between p OH 3 and 2,5: the color change interval is very short, as can be expected from such a "precipitation-indicator".

Reagent 2 is more sensitive to hydroxyl ions than reagent 1, on account of its higher magnesium concentration. Neutral salts decrease the sensitivity. In 0,05 N to 0,5 N solutions of sodium and potassium chloride the sharp color change takes place at sodium hydroxide concentrations between 0,0025 N (yellow-

orange) and 0,005 N (pink-red), if reagent 2 is used. The reagent is not suitable for the sensitive detection of free sodium hydroxide in sodium carbonate, as the carbonate ions react with part of the magnesium.

The reaction described can also be applied as a spot test for hydroxyl ions. Filter paper SCHLEICHER & SCHÜLL 589; extracted with hydrofluoric acid) was moistened with a mixture containing 0,01% titan yellow and 0,05% magnesium (as chloride), and dried in the air. 0,1 N sodium hydroxide causes a red spot; 0,01 N NaOH a distinct red ring, disappearing on standing; 0,005 N NaOH a faint red ring.

II 1·2·5·8. Oxy-anthraquinone. (Alizarincyanin.)



This substance has been recommended by FR. HAHN, WOLFF and JAGER[3]) as a reagent for magnesium, and lately HAHN[4]) developed a method for the micro determination of the element with this dyestuff. In alkaline solution, it has a violet color, in presence of magnesium it is pure blue (corn flower blue); 0,5 mg. Mg p. l. can be detected. It may be mentioned here that 1·2·5·8 oxyanthraquinone is a very sensitive reagent for beryllium[5]) and in weakly acid medium (p H 5,5 to 5,7; acetate buffer) extremely sensitive towards aluminum[6]). It is very suitable for the colorimetric determination of traces of aluminum of the order of 0,01—0,1 mg. Al p. l. It is a less specific reagent for magnesium than titan yellow; besides beryllium, cadmium and lanthanum also react in alkaline medium. Cobalt, nickel and manganese give the same reaction as magnesium.

Cobalt: Sensitivity 1—2 mg. Co p. l., if compared with a blank. Cobalt reacts even at a very low alkalinity; the blue compound is formed in a medium alkaline with borax whereas magne-

[3]) HAHN, WOLFF and JAGER, Ber., **57**, 1394 (1924).

[4]) FR. HAHN, Mikrochemie, PREGL-FESTSCHRIFT, 127 (1929).

[5]) Comp. H. FISCHER, Wissenschaft. Veröffentl. Siemens Konzern, **5**, 99 (1926); I. M. KOLTSCHOFF, J. Am. Chem. Soc., **50**, 393 (1928).

[6]) I. M. KOLTSCHOFF, J. Amer. Pharmac. Assoc., **17**, 360 (1928).

sium does not react under these conditions. To 10 cc. solution 200 to 300 mg. borax and 0,1 to 0,2 cc. of a 0,1% solution of the anthraquinone in alcohol are added. In absence of cobalt the color is violet, in presence of cobalt, blue to bluish-violet. If compared with a blank, 1 mg. Co p. l. can be detected in this way. Magnesium, however, decreases the sensitivity of this reaction for cobalt. A solution containing 5 mg. Co and 100 mg. Mg p. l. gives a distinct reaction in the way described; with 2,5 g. Mg p. l. no reaction occurs. On long standing the cobalt oxide settles to the bottom in the form of violet flocs, in absence of magnesium as blue flocs.

Nickel: Behaves in the same way as cobalt; if the solution is made alkaline with sodium hydroxide, 1 mg. Ni p. l. can just be detected. In borax solution the reaction is much less sensitive (about 50 mg. Ni p. l.).

Manganese: In strongly alkaline medium sensitivity about 4 mg. p. l. Soon after addition of sodium hydroxide the blue color is spoiled by the air oxidation of the manganous hydroxide to brown higher oxides. Manganese does not react in borax medium.

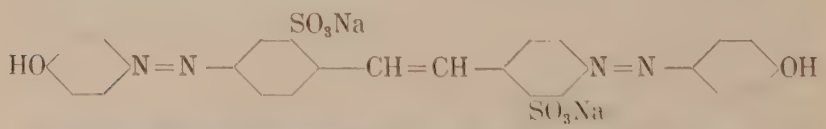
Zinc: Does not react, but interferes with the detection of magnesium. For the detection of the latter element in presence of cobalt, nickel, zinc and manganese, comp. under "titan yellow".

Lanthanum: Sensitivity 1 mg. La p. l., if compared with blank. In borax medium the color is not pure blue, but bluish-violet. Sensitivity if compared with blank, 1 mg. La p. l. Lanthanum even gives a distinct color in weakly acid medium just as aluminium does. Sensitivity at p H of about 5,5 1 mg. La p. l.

Cadmium: Gives in strongly alkaline medium a blue precipitate. Sensitivity about 50 mg. Cd p. l.

Copper does not react.

III. Brilliant yellow: (Schulz, No. 303; Rowe 364). Diaminostilbene-diphenylsulfonic acid:



Brilliant yellow behaves in about the same way as titan yellow though it gives a less sensitive reaction. Besides, the blank (with

excess of sodium hydroxyde) is more orange than with titan-yellow. The procedure is the same as described for titan yellow:

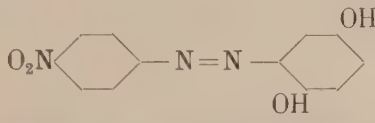
Magnesium: Sensitivity 4 mg. Mg p. l.

Cobalt: Sensitivity 2 mg. Co p. l.

Nickel: Sensitivity 2 mg. Ni p. l.

Manganese does not give a distinct reaction, but interferes on account of the air oxidation. With regard to the behavior of other elements, the reader is referred to what has been said for titan yellow.

IV. o. p-dihydroxy—azo-p-nitrobenzene.



This diazo compound has been recommended by K. Suitsu and K. Okuma[7]) as reagent for magnesium. The Japanese authors recommend working with 0,5% solution of the dye in 1% sodium hydroxide, adding 1 drop to 10 cc. of the solution to be tested and making alkaline with sodium hydroxide. However, it will be shown that the sensitivity is much greater if a more dilute solution of the diazo compound is used as a reagent.

It may be mentioned that this diazo compound (prepared according to the directions of Suitsu and Okuma) is a suitable indicator for hydroxyl ions. In 0,005 N sodium hydroxide the color is brownish, in 0,1 N sodium hydroxide, violet; color change interval between p H 10,8 to 13,0.

Magnesium: Reagent 1: 0,5% diazo compound (according to Suitsu and Okuma).

Procedure: To 10 cc. solution 1 drop reagent and 1 cc. 4 N NaOH are added. With 100 mg. Mg p. l. a sky-blue color is formed; on standing the lake settles in blue flocs; with 20 mg. Mg p. l. a blue-violet color develops — about the limit of sensitivity.

Reagent 2: 0,1% diazo compound in 50% alcohol.

Procedure: 100 cc. solution, 0,1 cc. reagent, and 1 cc. 4 N NaOH.

Sensitivity: 2 mg. Mg p. l.

---

[7]) K. Suitsu and Okuma, J. Soc. Chem. Ind., Japan, **29**, 132 (1926); Chem. Abstr., **20**, 3000 (1926); Comp. also W. L. Ruigh, J. Am. Chem. Soc. **51**, 1456 (1929).

If only 0,02 cc. reagent is used, the sensitivity extends to 1 mg. Mg p. l. if compared with blank (red-violet).

Cobalt: With the strong indicator solution (0,5%) the sensitivity is very small; the color cannot be sharply distinguished between violet and blue. With 0,02 cc. of 0,1% indicator to 10 cc. solution 10 mg. Co p. l. can just be detected.

Nickel: As cobalt.

Manganese: No definite color develops on account of the air oxidation of manganous hydroxide.

Beryllium, aluminum, lanthanum, zinc and cadmium do not react with o. p-dihydroxy — azo-p-nitrobenzene in alkaline medium, but interfere more or less with the detection of magnesium. (Comp. under titan yellow.)

V. Congo corinth: Sodium salt of diphenyl-disazo-4-sulfo-α-naphthylamin-α-naphthol-4-sulfonic acid

Reagent: 0,1% solution in water. In alkaline medium the color is red, in presence of magnesium, cobalt, or nickel a brilliant violet color develops.

Magnesium: 10 c. c. solution + 0,1 to 0,2 c. c. reagent + 1 c. c 4 N NaOH. Sensitivity: 4 mg Mg p. l.

Cobalt and Nickel: Sensitivity: 0,5 resp. 1 mg. p. l.

Manganese: Does not give a distinct reaction, but interferes by the development of a brown color on account of air oxidation.

Beryllium, aluminium, zinc, lanthanum and cadmium do not react, but interfere more or less with the detection of magnesium.

VI. "La Motte Purple."

Under this name a purple solution is put on the market by "La Motte Chemical Products Company, Baltimore, Maryland", which behaves like an acid-base indicator. The composition is kept secret. This indicator shows a color change between p H 9,6 and 12,2 from purple to red. However, it was found by the author that in presence of magnesium, cobalt or nickel, the color is blue instead of violet in strongly alkaline medium. Therefore, the dyestuff does

not work as an acid-base indicator in presence of any of these elements.

Magnesium: 5 c. c. solution with 0,1 c. c. indicator and 1 c. c. 4 N NaOH.

100 mg. Mg p. l.: blue color; after 30 seconds, blue-violet floc.
10 mg. Mg p. l.: purple-blue.
5 mg. Mg p. l.: violet-purple.
2 mg. Mg p. l.: violet-red.
0 mg. Mg p. l.: red.

Sensitivity (compare with blank): 1 mg. Mg p. l.

Cobalt and Nickel: behave in the same way.

Beryllium: does not react, but decreases the sensitivity of the megnesium test. In a solution containing 1 g. Be p. l. the presence of 0,5% magnesium (with respect to beryllium) can be detected. By comparing with a blank the sensitivity is still greater.

Some other dyestuffs like curcumin, benzopurpurin, anilin yellow S. („KAHLBAUM", composition not given) have been examined. Curcumin behaves somewhat like titan yellow, though it is much less sensitive towards magnesium. Anilin yellow reacts with many metals even in neutral or sometimes in weakly acid medium with the formation of a violet colored product. Therefore, this reaction for magnesium is not at all specific. In an acetate buffer of p H 5,0 to 5,2, the following metals give e violet color with anilin yellow (blank is yellow-orange):

Lanthanum: Sensitivity: 1 mg. La p. l.

(Aluminum does not react, but decreases the sensitivity of the lanthanum reaction.)

Cobalt: Sensitivity: 100 mg. Co p. l.
Nickel: Sensitivity: 100 mg. Ni p. l.
Copper: Sensitivity: 0,4 mg. Cu p. l.
Therefore the test is very delicate for lanthanum and copper.

Finally it may be mentioned that E. EEGRIWE[8]) mentions toluylene orange R(S), azoblue (By), diaminereinblue F. F. as sensitive reagents for magnesium. Nickel and cobalt again behave like magnesium.

[8]) E. EEGRIWE, Z. anal. Chem. **76**, 354 (1929).

Summary.

The application of several dyestuffs for the detection of magnesium in strongly alkaline medium has been examined. In all cases cobalt and nickel give the same test as magnesium and manganese in some. Methods for the sensitive detection of magnesium in presence of other cations have been discussed.

Titan yellow is a very delicate reagent for magnesium and more specific than 1·2·5·8 oxyanthraquinone. The latter reacts also with beryllium, lanthanum and cadmium, whereas these elements do not form a colored compound with titan yellow.

A mixture of titan yellow and magnesium chloride can be used as a reagent for hydroxyl ions; the sensitivity being dependent upon the magnesium concentration. The reaction can also be applied as a spot test on filter paper.

Anilin yellow S (KAHLBAUM) reacts very sensitively with lanthanum and copper in weakly acid medium (acetate buffer p H around 5,0).

Maßanalytische Bestimmung kleiner Mengen Kohlensäure.

Von **J. Lindner** und **Fr. Hernler.**

(Innsbruck.)

(Eingelangt am 18. April 1930.)

Vor längerer Zeit konnten wir an anderer Stelle[1]) einen Apparat und ein Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten auf maßanalytischem Wege, durch Auffangen mit Barytlauge und Titrieren des Laugenüberschusses, beschreiben. Der Vorgang war im wesentlichen einem älteren Vorschlag[2]) zur maßanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes organischer Substanzen entnommen. In der Folgezeit hatte die Bestimmungsmethode in geeigneter Anpassung in umfassenden Untersuchungen[3]) über das fehlerhafte Auftreten kleiner Kohlensäuremengen in der Verbrennungsvorrichtung der organischen Elementaranalyse ausgezeichnete Dienste geleistet. Der Hauptvorteil lag darin, daß sich nicht nur der Nachweis kleinster Mengen zuverlässig gestaltet, indem das Ergebnis der Titration in unsicheren Grenzfällen durch den vorhandenen Beschlag von Bariumcarbonat gestützt wird, sondern auch darin, daß die quantitative Bestimmung an sich geringer Wirkungen durch beliebig lange zeitliche Ausdehnung der Versuche ermöglicht wird. Eine geringere Bedeutung war in diesen Untersuchungen einer vollständig exakten Erfassung der Kohlensäure beizulegen.

Die gesammelten Erfahrungen lehrten, daß einem Luftstrom mit kleinen Mengen von Barytlauge die Kohlensäure mit unvergleichlich größerer Sicherheit entzogen werden kann, als man auf Grund

---

[1]) Ztschr. angew. Chem. **40**, 462 (1927).

[2]) Ztschr. anal. Chem. **66**, 305 (1925).

[3]) s. besonders B. d. Deutsch. chem. Ges. **59**, 2562 (1926).

der unzählbaren Vorschläge zur Verbesserung der Kaliapparate annehmen würde. Es erschien lohnend, das bereits vielfach verwendete Verfahren auf seine absolute Genauigkeit zu prüfen, da ihm durch die Einfachheit der Einrichtung und Ausführung vielleicht auch eine Verwendbarkeit auf anderen Gebieten, besonders in der Physiologie, zukommen konnte.

Die Reduktion der ursprünglichen Einrichtung auf kleinere Kohlensäuremengen konnte natürlich in der Verwendung kleinerer Flüssigkeitsmengen oder verdünnterer Lösungen gesucht werden. Bei letzterem Ausweg macht sich die Erscheinung bemerkbar, daß die vorher nur geringe Neigung der Analysenergebnisse zu positiven Abweichungen sprunghaft in die Höhe geht und zu wahren Analysenfehlern führt. Der Grund liegt in der Wirkung von Kieselsäure, die von verdünnterer Lösung in größerer Menge aufgenommen wird[4]). Um dieser Störung zu begegnen und mit n 20-Lösungen arbeiten zu können, verwendeten wir für die Barytlauge eine Flasche, die innen mit einem starken Paraffinüberzug versehen war.

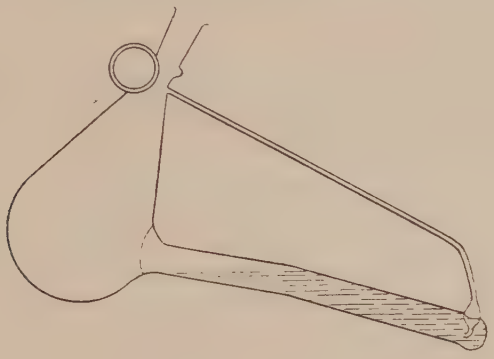
Als Mikrobüretten dienten uns zwei geeichte und überprüfte Meßpipetten von 2 cm^3 Inhalt mit $^1/_{100}$-Teilung, die mit den Vorratsflaschen in üblicher Weise verbunden und zur Füllung und Entleerung unter Ausschluß der Außenatmosphäre eingerichtet waren. Ein Teilstrichabstand der Bürettenteilung entspricht in diesem Fall 0,011 mg Kohlendioxyd. Die Barytlauge enthielt nach den früheren Angaben[5]) 1%, die Salzsäure 3% kristallisiertes Bariumchlorid.

Der Schwerpunkt der Aufgabe mußte von Anfang in der Einrichtung eines Gefäßes zum Auffangen der Kohlensäure und zum Titrieren erblickt werden, es ergab sich jedoch der einfache Ausweg, daß die bisher verwandten kleinen Barytvorlagen nach nebenstehender Figur beibehalten werden konnten. Die Dimensionen der angesetzten Absorptionsröhre sind so gehalten, daß sie bei einer Länge von 8 bis 9 cm etwa 2,5 cm^3 Fassungsraum besitzt. Die Öffnung der Einleitungsröhre soll etwa 1,5 mm weit sein. In das Kölbchen wird ein Tropfen 0,1%ige Phenolphthaleinlösung gebracht, dann wird kohlensäurefreie Luft durchgeblasen und die Lauge, etwa 1,5 bis 2 cm^3, eingefüllt. Die Öffnungen werden natür-

[4]) Ztschr. anal. Chem., 72, 135 (1927), und 78, 188 (1929).

[5]) Ztschr. anal. Chem. 66, 356 (1925).

lich sofort verschlossen, in die obere Mündung wird ein kleines Röhrchen mit Natronkalk eingesetzt.



(1/2 der nat. Größe.)

Um den Versuch in Gang zu setzen, wird das Absorptionsgefäß, zunächst in aufrechter Stellung, mit der erweiterten Öffnung der Einleitungsröhre, die in der Figur als Kreis erscheint, und mit Hilfe eines kleinen Kautschukstöpsels auf das Rohr dicht aufgesetzt, das zur Zuführung der kohlensäurehaltigen Luft dient. Darauf wird es in die Stellung der Figur gebracht, so daß sich die Lauge im Absorptionsröhrchen sammelt und die Blasen ohne Stockung durch die Flüssigkeit wandern. Beim Auftreten starker Niederschläge muß dem Röhrchen unter Umständen später eine steilere Stellung gegeben werden.

Vorbedingung für die vollständige Absorption ist, daß die Blasen langsam und vor allem regelmäßig die Lauge passieren. Ist dies der Fall, so kann die Stromstärke bis auf 200 cm^3 in der Stunde gesteigert werden. Die Lauge kann jedenfalls bis zur Hälfte, bei vorsichtiger Arbeit auch noch darüber, für die Absorption ausgenützt werden.

Vor Abnahme des Kölbchens von der Zuleitungsröhre wird es wieder durch Drehen in die aufrechte Stellung gebracht. Man schließt die Einleitungsröhre mit einem Stöpsel, bringt den Niederschlag selbst möglichst vollständig in den Bauch des Kölbchens und titriert mit der Salzsäure auf schwach rot. Darauf setzt man zweckmäßig das Natronkalkröhrchen in die Öffnung des Einleitungsrohres ein und verschließt die andere Öffnung mit einem

reinen Stöpsel, erwärmt 10 Minuten im heißen Wasserbad, kühlt unter der Wasserleitung vollständig ab und titriert nun vorsichtig zu Ende, bis gegen lichten Hintergrund eben noch Rosafärbung zu erkennen ist.

Näheres über den Vorgang der Titration und über die Begründung ist besonders in der Abhandlung über die Verwendung in der Elementaranalyse angegeben[6]).

Um die Methode in der angegebenen, verkleinerten Form zu erproben, wählten wir den früheren Vorgang, aus Carbonaten bekannter Zusammensetzung bekannte Kohlensäuremengen frei zu machen. Von Natriumcarbonat wurde eine Lösung hergestellt, der die Einzelproben entnommen wurden. Zur Entbindung der Kohlensäure diente ein improvisierter Apparat von gleicher Art, wie er für die Makroanalyse von Carbonaten (l. c.) angegeben worden ist. Kautschukverbindungen konnten hierbei nicht vollständig vermieden werden. Auch die Ausführung der Analysen entspricht den dortigen Angaben.

Die Salzsäure wurde genau $^1/_{20}$ normal gemacht. 1 cm^3 davon erforderte bei der Titerstellung 1,0230 cm^3 Barytlauge. An früherer Stelle wurde mit Hilfe der Salzsäure zunächst der Titer der Barytlauge mit Methylrot oder Methylorange bestimmt, darauf umgekehrt mit der Lauge der Titer der Säure unter Verwendung von Phenolphthalein. Dieser letztere Titer ergibt sich etwas höher als der unmittelbar bestimmte, und wenn man den Unterschied auf einen Kohlensäuregehalt zurückführt, ist für die Kohlensäuretitrationen folgerichtig der höhere Titer anzuwenden. Im vorliegenden Fall wurde die Berechnung zunächst mit der Zahl 1,0230 durchgeführt (Werte I). Die Werte fallen damit, wie zu erwarten, zu hoch aus und die Schwankungen um den Mittelwert von 0,003 mg deuten an sich auf die Verwendung eines falschen Umrechnungsfaktors hin. Auf Grund der mittleren Abweichung läßt sich nun in einfacher Weise der richtige Umrechnungsfaktor 1,0245 ermitteln. Er besitzt dieser Ableitung nach einen empirischen Charakter, doch äußert sich dieser Einschlag nur in einer Korrektur von 0,0015 auf 1,02. Für die richtige Berechnung ist, wie leicht ersichtlich, gerade dieser Umrechnungsfaktor mit größter Sorgfalt zu ermitteln. Für die weitere Rechnung sind hier wieder 0,011 mg auf 1 cm^3 zugrunde gelegt.

In die Tabelle ist mit Absicht die Reihe aufeinanderfolgender Versuche vollständig, mit Ausschluß eines einzigen groben Versagers, aufgenommen. Die Werte II erweisen ihre größere Wahrscheinlichkeit schon dadurch, daß der regelmäßige Gang naturgemäß verschwunden ist. Die absoluten Abweichungen liegen, mit Ausnahme der beiden ersten Versuche, im Bereich von + 0,002 und — 0,002 mg. In den Prozentangaben kann daher bei Kohlensäuremengen von 1 mg noch eine Genauigkeit von wenigstens

[6]) Ebenda, S. 350 bis 360.

Tabelle.

Nr.	mg Carbonat	cm³ Barytlauge verbraucht	cm³ Barytlauge umgerechnet I	cm³ Barytlauge umgerechnet II	cm³ n/20-Salzsäure	Auf CO_2 entfällt Barytlauge I	Auf CO_2 entfällt Barytlauge II	mg CO_2 gefunden I	mg CO_2 gefunden II	mg CO_2 Ber.	Fehler in mg I	Fehler in mg II	Fehler in % I	Fehler in % II
	Na_2CO_3													
1	$1,241_6$	1,896	1,854	1,851	1,386	0,468	0,465	$0,514_8$	$0,511_5$	$0,515_1$	$(-0,000_6)$	$(-0,003_9)$	$(-0,1_2)$	$(-0,7_6)$
2	$1,241_6$	1,802	1,762	1,759	1,296	0,466	0,463	$0,512_6$	$0,509_3$	$0,515_4$	$(-0,002_8)$	$(-0,006_1)$	$(-0,5_4)$	$(-1,2_0)$
3	$2,483_2$	1,787	1,747	1,744	0,807	0,940	0,937	$1,034_0$	$1,030_7$	$1,030_8$	$+0,003_2$	$-0,000_1$	$+0,3_1$	$-0,0_1$
4	$1,241_6$	1,722	1,683	1,681	1,212	0,471	0,469	$0,518_1$	$0,515_9$	$0,515_4$	$+0,002_7$	$+0,000_5$	$+0,5_2$	$+0,1_0$
5	$0,249_6$	1,598	1,562	1,560	1,464	0,098	0,096	$0,107_8$	$0,105_6$	$0,103_6$	$+0,004_2$	$+0,002_0$	$+4,0_5$	$+1,9_0$
6	$1,241_6$	1,676	1,639	1,636	1,168	0,471	0,468	$0,518_1$	$0,514_8$	$0,515_4$	$+0,002_7$	$-0,000_6$	$+0,5_2$	$-0,1_2$
7	$0,248_3$	1,416	1,384	1,382	1,288	0,096	0,094	$0,105_6$	$0,103_4$	$0,103_1$	$+0,002_5$	$+0,000_3$	$+2,4_3$	$+0,2_9$
8	$0,248_3$	1,462	1,430	1,427	1,332	0,098	0,095	$0,107_8$	$0,104_5$	$0,103_1$	$+0,004_7$	$+0,001_4$	$+4,5_6$	$+1,3_3$
	$CaCO_3$													
9	1,558	1,895	1,853	1,850	1,227	0,626	0,623	$0,688_6$	$0,685_3$	$0,685_1$	$+0,003_5$	$+0,000_2$	$+0,5_1$	$+0,0_3$
10	0,934	1,920	1,878	1,874	1,502	0,376	0,372	$0,413_6$	$0,409_2$	$0,410_7$	$+0,002_9$	$-0,001_5$	$+0,7_0$	$-0,3_7$

± 0,2% erreicht werden, bei Mengen von 0,1 mg noch eine Genauigkeit von wenigstens ± 2%. In vielen Fällen physiologischer Untersuchungen dürfte dies über die im Experiment selbst erreichte Genauigkeit wesentlich hinausgehen.

In Anbetracht der einfachen Einrichtung und Behelfe, die hier verwendet wurden, kann übrigens angenommen werden, daß die Grenze der Leistungsfähigkeit der Methode mit obigem nicht gegeben ist.

Über die Anwendung mikrochemischer Methoden bei der Bestimmung kleinster Mengen chemischer Stoffe (»Spurensuche« nach Emich).

Von **R. Lucas** und **Fr. Grassner.**

Aus der analytischen Abteilung des Forschungslaboratoriums Oppau der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen am Rhein.

(Eingelangt am 15. Februar 1930.)

In dem Vorwort der zweiten Auflage seines Lehrbuches der Mikrochemie hat FRIEDRICH EMICH das Wort „Spurensuche" geprägt, um damit die Ermittlung kleinster Mengen von Stoffen, die mit großen Mengen anderer Substanzen vermischt oder verbunden sind, zu kennzeichnen. Dieses Gebiet erscheint ihm in mancherlei Hinsicht außerordentlich wichtig; schließlich schlägt er vor, die mikrochemischen Methoden noch weiter auszubauen und sich deren Hilfe bei der Spurensuche in weitgehendem Maße zu bedienen. Wenn nun auch nicht in Abrede zu stellen ist, daß es auch vor dem eigentlichen Bekanntwerden der Methoden der Mikrochemie eine Reihe guter Verfahren zur quantitativen Bestimmung kleinster Mengen chemischer Stoffe gab — es sei hier daran erinnert, daß bereits 1836 der englische Chemiker MARSH seinen Apparat und sein Verfahren beschrieb, um „kleinste Mengen von Arsen von den Substanzen zu scheiden, womit es gemischt ist" — so wurde doch in früherer Zeit der quantitativen Spurensuche nur in besonderen praktisch sich hervordrängenden Fällen Aufmerksamkeit geschenkt; in der Regel begnügte man sich damit, bei der Analyse anzugeben, daß der betreffende Stoff (sofern man ihn überhaupt fand) in sogenannten Spuren anwesend sei. Die Lage änderte sich, als allmählich erkannt und gefunden wurde, welche bedeutsame

Rolle bei chemischen Prozessen oft kleinste Mengen von chemischen Stoffen spielen können; es dürfte genügen, wenn wir hier auf die Begriffe Enzymförderer oder Katalysatorgifte hinweisen. Diese zunehmende Erkenntnis von der oft großen Bedeutung kleinster Mengen chemischer Stoffe hat nun wesentlich dazu beigetragen, daß auch die Methodik zu deren quantitativen Erfassung bedeutend ausgebaut wurde; heute steht dieses Sondergebiet der analytischen Chemie auf einer beachtenswerten Höhe, und nicht zuletzt hat an dieser Entwicklung die Mikrochemie mit ihrem Altmeister EMICH großen Anteil gehabt. So besitzen wir heute ausgezeichnete physikalische wie chemische Feinmethoden, um kleinste Mengen chemischer Stoffe, die in großen Mengen anderer Substanzen enthalten sind, recht exakt zu bestimmen.

Auch in die Untersuchungslaboratorien der chemischen Industrie haben diese Feinmethoden, sowohl in Form der eigentlichen Mikroanalyse, also der Analyse kleinster Substanzmengen, als auch in Form der Spurensuche längst Eingang gefunden[1]) und sind dort schlechthin nicht mehr zu entbehren. Insbesondere die qualitative und quantitative Spurensuche (die Ermittlung der sogenannten „Verunreinigungen") gehört dort zu den täglich wiederkehrenden Arbeitsaufgaben; um einige Beispiele kurz anzuführen: Kontaktgase, Flüssigkeiten u. ä. sind oft auf ihren Gehalt an Spuren von Stoffen, welche katalytische Reaktionen ungünstig beeinflussen, zu untersuchen, oder manche Produkte sind erst dann handelsfähig, wenn sie bestimmte Verunreinigungen nicht oder doch nur in Mengen, die eine bestimmte Grenze nicht überschreiten dürfen, enthalten usw. Welchen Nutzen in dieser Richtung gerade die Technik von mikrochemischen Methoden haben kann, hat unlängst FEIGL in seinem Vortrag[2]) über Mikrochemie und Materialprüfung dargelegt. Offensichtlich sind es besonders zwei Vorteile, welche man bei der quantitativen Spurensuche durch die Verwendung von

[1]) Vergl. dazu u. a.:
R. STREBINGER u. L. RADLBERGER, Oesterr. Chemik.-Ztg., **22**, 67 (1919).
A. BENEDETTI-PICHLER, Ztschr. analyt. Chem., **61**, 305 (1922); **62**, 321 (1923).
A. MEIXNER u. F. KRÖCKER, Mikrochemie, **V**, 120 (1927).

[2]) Tagung d. Dtsch. u. Österr. Verb. f. Materialprüfungen d. Technik; vergl. Mikrochemie, **VII**, 399 (1929).

Mikromethoden erreichen kann: Zeitgewinn und Erhöhung der Genauigkeit. Man kann von verhältnismäßig kleinen Einwaagen ausgehen und die schließlich erhaltenen, oft minimalen Mengen des Reaktionsproduktes auf mikroanalytischem Wege sehr exakt bestimmen.

Bereits in einer früheren, in dieser Zeitschrift erschienen Arbeit[3]) haben wir über die Anwendung der Mikroanalyse bei chemisch-technischen Untersuchungen berichtet; damals wurden in der Hauptsache unsere Erfahrungen mit der eigentlichen Mikroanalyse, also der Analyse kleinster Substanzmengen, und einige Anwendungsgebiete derselben beschrieben. Im folgenden sei nun einiges über die Verwendung von Mikromethoden bei der quantitativen Spurensuche an Hand einiger Beispiele aus unserer Praxis kurz mitgeteilt.

A. Ermittlung von Metallspuren.

1. Bestimmung von Kupferspuren in chemischen Stoffen.

Es bereitet keine Schwierigkeiten, in chemischen Stoffen Kupfermengen bis herab zu etwa $^1/_{10000}$%, entsprechend einem Verhältnis von 1 : 1,000.000, nach der von PREGL angegebenen mikroelektroanalytischen Methode zu bestimmen. Wir haben in unserer früheren Abhandlung (loc. cit.) die Ermittlung von Kupferspuren, die z. B. in Ammonkarbonat, Harnstoff, Formaldehyd u. ä. eventuell enthalten sein können, nach diesem Verfahren kurz erwähnt. Man geht von etwa 100 g der Stoffe aus, verascht sie in passender Weise und bestimmt in der salpetersauren[4]) Lösung der Asche das Kupfer mikroelektroanalytisch in der PREGL'schen Apparatur. An Stelle der Veraschung benützen wir neuerdings auch folgende Methode: Man löst 100 g der Stoffe in 500 ccm Wasser, gibt etwa 10 mg Blei als Acetat hinzu und leitet in die zum Sieden erhitzte Lösung bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff ein und fällt auf diese Weise an dem sich abscheidenden Bleisulfid die Kupferspuren mit aus. In dem abfiltrierten Niederschlag wird dann das Kupfer, wie oben beschrieben, bestimmt.

In manchen Fällen ist die Ermittlung noch weit kleinerer Kup-

[3]) R. LUCAS u. FR. GRASSNER, Mikrochemie, **VI**, 116 (1928).

[4]) BENEDETTI-PICHLER, Ztschr. analyt. Chem., **62**, 321 (1923).

fermengen erforderlich. Will man z. B. in reinsten Phosphaten, Sulfaten usw., die für bestimmte Zwecke benützt werden sollen, deren Kupfergehalt bestimmen, so muß ein Verfahren angewandt werden, das bei 100 g Einwaage noch 0,1 Gamma Kupfer (entsprechend 1 : 1 Milliarde) wenigstens schätzungsweise zu erfassen gestattet. Zu diesem Zweck wird das Kupfer nach entsprechender Isolierung an sehr kleiner Kathodenoberfläche abgeschieden und dann durch Mikrokristallfällung als Kaliumkupferbleinitrit ermittelt.

Man fällt[5]) aus 100 g des betreffenden Salzes, in 500 ccm Wasser gelöst, das Kupfer als Sulfid an Bleisulfid (s. ob.) und saugt den Niederschlag sofort durch ein Halbmikrofiltertiegel aus Porzellan ab. Nach dem Waschen mit Schwefelwasserstoffwasser wird der Niederschlag in Salpetersäure gelöst, die Lösung durch ein Glasfilterröhrchen filtriert und auf etwa 1 ccm eingeengt. Die Flüssigkeit wird dann in ein Mikroreagensglas überspült, so daß ihr Volumen schließlich etwa 2 ccm beträgt. In das Gläschen[6]) taucht ein etwa 5 cm langes Glasröhrchen ein, das unten eine Platinspirale aus 0,1 mm starkem Platindraht trägt und als Anode dient; als Kathode wird ein 0,1 mm starkes Platindrahtstück benützt, welches

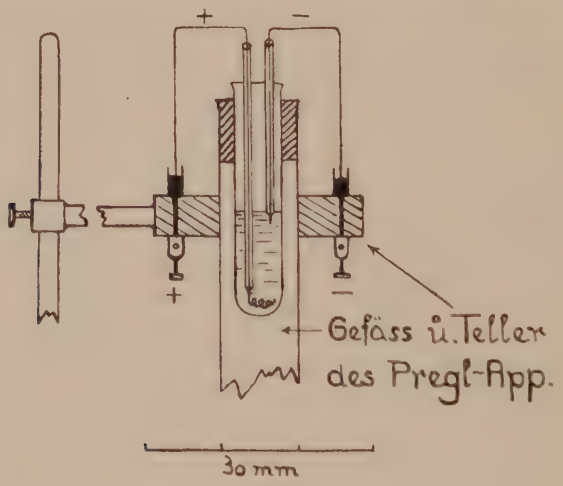


Abb. 1.

ebenfalls in ein Glasröhrchen so eingeschmolzen ist, daß etwa 1 mm des Drahtes herausragt. Die ganze Anordnung ist in die PREGL-Apparatur zur Kupferbestimmung eingebaut (s. Abb. 1).

[5]) N. Versuchen v. F. BERNDT im hiesigen Laboratorium.

[6]) Vgl. auch W. NEUMANN, Ztschr. f. Elektrochem., **13**, 751 (1907).

Man scheidet nun das Kupfer, gegebenenfalls nach Zugabe von einem Tropfen etwa normaler Salpetersäure, bei zirka 2 Volt Spannung in etwa zwei Stunden an der Kathode ab, löst dann den Kathodenbelag in einem Tröpfchen (zirka 0,1 mm^3) konzentrierter Salpetersäure auf einem Objektträger und dampft die erhaltene Kupferlösung vorsichtig zur Trockene ein. Zu dem Rückstand gibt man etwa 0,1 mm^3 einer zirka 0,1%igen Bleiacetatlösung und dampft erneut ab. Nach Zugabe der gleichen Menge Nitritlösung (gleiche Teile gesättigter Kaliumnitritlösung und mit Ammonacetat gesättigter 50%iger Essigsäure) entstehen beim Vorhandensein von Kupfer die typischen Würfel des Tripelnitrits, deren Menge mit Vergleichspräparaten von bestimmtem Kupfergehalt geschätzt wird.

0,1 Gamma Kupfer lassen sich nach unseren Versuchen auf diese Weise noch ermitteln; selbstverständlich gehen Blindversuche parallel mit den Hauptversuchen.

Die Abb. 2 und 3 zeigen 5, bezw. 1 Gamma Kupfer, als Kaliumkupferbleinitrit isoliert, in etwa 100facher Vergrößerung.

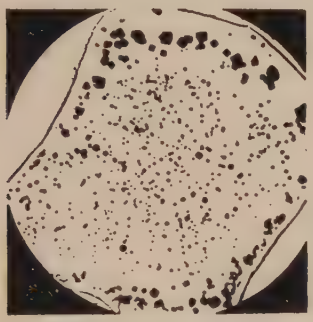


Abb. 2.

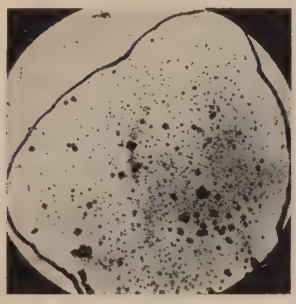


Abb. 3.

2. Die Ermittlung kleinster Mengen von Blei.

Für manche chemischen Produkte ist ein bestimmter Reinheitsgrad in der Form vorgeschrieben, daß oft eine Höchstgrenze für die betreffende Verunreinigung angegeben wird. So muß z. B. Salmiak für bestimmte Verwendungszwecke bleifrei sein oder Blei höchstens in der Größenordnung von unter 1 : 1,000.000, entsprechend $^1/_{10000}$%, enthalten. Bei 50 bis 100 g Einwaage (größere Mengen machen die Analyse unhandlich) müssen also noch 50 bis 100 Gamma Blei exakt bestimmbar sein. In unserer früheren Abhandlung in dieser Zeitschrift (loc. cit.) haben wir über eine mikroanalytische Methode der Bleibestimmung kurz berichtet; inzwischen wurde von uns die Methodik weiter ergänzt und ver-

einfacht. In Anlehnung an die Arbeiten von BERNHARDT[7]) (und von SEISER, NECKE und MÜLLER) wird das Blei anodisch als Bleisuperoxyd abgeschieden und titrimetrisch (oder kolorimetrisch) ermittelt; die mit 100 bis 250 ccm Elektrolyt arbeitende Rührelektrolyse, wie sie die erwähnten Autoren benützen, ist bei unserem Verfahren durch eine einfache, ruhende Elektrolyse mit nur etwa 5 ccm Elektrolyt ersetzt. Als Anode dienen kleine, innen mattierte Platinschälchen von etwa 3,5 cm Durchmesser und mit einem nutzbaren Inhalt von etwa 10 ccm Flüssigkeit; die Kathode besteht aus einer verschiebbaren Platinscheibenelektrode (zirka 2 cm Durchmesser). Das Schälchen ist in passender Weise auf dem PREGL'schen Trockenblock montiert (s. Abb. 4); die Schaltung (Stromquelle, Ampere-Voltmeter und Widerstand) ist analog wie bei der makroanalytischen Bleibestimmung angeordnet.

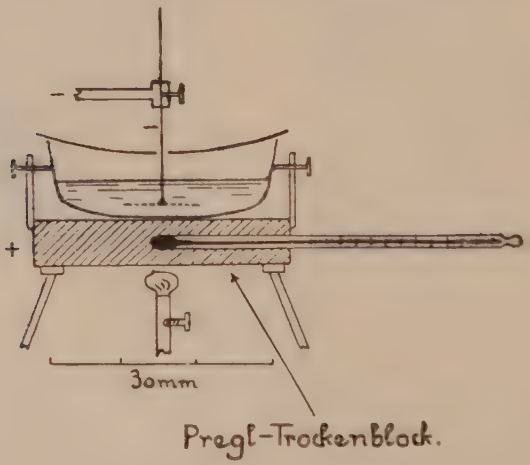


Abb. 4.

Entsprechende Vorversuche ergaben, daß auch bei ruhendem Elektrolyten eine quantitative Abscheidung kleinster Mengen Blei

[7]) BERNHARDT, Ztschr. f. analyt. Chem., **67**, 97 (1925).

SEISER, NECKE u. MÜLLER, Arch. Hyg., **99**, 158 (1928); Ztschr. f. angew. Chem., **42**, 96 (1929).

Vergl. auch G. KLEIN u. R. STREBINGER, Fortschritte der Mikrochemie, Leipzig und Wien 1928. 332.

(25 bis 100 Gamma) möglich ist, sofern bestimmte Bedingungen eingehalten werden; auch bei außerordentlicher Verdünnung des Bleis (0,1 bis 0,2 Teile Blei auf 1,000.000 Teile Wasser) ist nach entsprechender Isolierung des Bleis eine quantitative Bestimmung desselben möglich. So ergibt sich folgende Arbeitsvorschrift:

100 g des Salmiaks werden im Becherglas mit 100 ccm einer 10%igen Ammonazetatlösung auf dem Wasserbad etwa 10 Minuten digeriert. Nach Zugabe von 300 bis 400 ccm Wasser und von 50 mg Kupfersulfat wird die Lösung auf etwa 80° erhitzt und nach dem Abnehmen von der Flamme Schwefelwasserstoff bis zum Erkalten eingeleitet. Der voluminöse Niederschlag wird sofort durch einen Filtertiegel aus Porzellan abgesaugt und mit Schwefelwasserstoffwasser kurz gewaschen. Dann werden die Sulfide zur Entfernung von gegebenenfalls in ihnen enthaltenem Eisen- oder Mangansulfid während einer Stunde unter Aufrühren mit frisch bereiteter, schwefelwasserstoffhaltiger Aethanol-Schwefelsäure digeriert[8]). Schließlich werden die Sulfide mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen. Mit dem Hauptversuch geht jeweils ein Blindversuch, genau in derselben Weise, doch ohne Salmiak angesetzt, parallel. Nach dem Waschen werden die Tiegel in Bechergläschen gelegt und der Niederschlag durch Erwärmen mit zirka 5 ccm Salpetersäure (1 : 1) in Lösung gebracht. Man filtriert vom abgeschiedenen Schwefel ab und dampft das Filtrat im Elektrolysenschälchen auf dem Wasserbad fast bis zur Trockene ein. Nach Zugabe von 5 ccm zirka 2,5%iger Salpetersäure scheidet man das Blei als Bleisuperoxyd aus dem auf zirka 70° erwärmten Elektrolyten bei zirka 2,5 bis 2.8 Volt und 0,5 bis 0.8 Ampere ab; die Abscheidung ist in etwa 30 Minuten vollständig.

Man hebert dann den Elektrolyten ab, wobei man gleichzeitig die Elektroden mit Wasser spült; das Spülen wird solange fortgesetzt, bis keine Amperezahl mehr angezeigt wird. In das Elektrolysierschälchen, das bei 25 Gamma Blei einen deutlich sichtbaren, braungelben Anflug zeigt, gibt man einige Kubikzentimeter einer frisch bereiteten 10%-KJ-Lösung und einen Tropfen konzentrierte Essigsäure. Nach Zugabe einiger Kriställchen von Natriumacetat (zur Lösung des entstehenden Jodbleis) spült man den Schälcheninhalt in ein Mikro-Erlenmeyer-Kölbchen mit Glasstöpsel und titriert das Jod mit n/1000-Thiolösung (event. Rücktitrierung mit n/1000-Jodlösung). Man benutzt eine Mikrobürette von 2 ccm in $^1/_{100}$ ccm geteilt; 0,100 ccm der n/1000-Thiolösung zeigen 10,36 Gamma Blei an. (Die Titerlösungen sind nur kurz haltbar.)

Da nach diesem Verfahren noch mindestens 25 Gamma Blei im Salmiak einwandfrei erfaßt werden können, sind also bei 100 g Einwaage an Salmiak in diesem noch 0,000025% Blei (entsprechend 0,25 Teile Blei auf 1,000.000 Teile Salmiak) exakt bestimmbar.

---

[8]) s. Anm. S. 202 (Seiser usw.); eine Mischung von drei Teilen konz. H_2SO_4 und 97 Teilen 50%igem Aethanol wird mit H_2S gesättigt.

3. Quantitative Bestimmung kleinster Mengen von Eisen, Kupfer und Nickel in Ölen.

Im Verlauf einer Versuchsarbeit waren wir vor die Aufgabe gestellt, Spuren dieser Metalle, die in der Größenordnung von $^1/_{100}$, meistens aber von $^1/_{1000}\%$ in den Ölen enthalten waren, quantitativ zu bestimmen; bei Einwaagen von 25 g mußten Nickel, Kupfer und Eisen in Mengen, deren Größenordnung meistens jeweils unter 1 mg lag, quantitativ ermittelt werden. In der mikrochemischen Literatur geben R. STREBINGER und J. POLLAK[9]) eine Mikrotrennungsmethode von Nickel und Kupfer an, die auf der Ausfällung des Nickels als Nickeldimethylglyoxim und der nachfolgenden Abscheidung des Kupfers als Benzoinoximkupferverbindung (Makromethode n. FEIGL[10]) beruht. 0,2 mg Nickel und 0,1 mg Kupfer sollen noch quantitativ erfaßt werden können. Bei der Nachprüfung der Arbeit für unsere Zwecke ergaben sich verschiedene Komplikationen. Wohl ließen sich Kupfer und Nickel in reinen Lösungen in der angegebenen Weise mikrochemisch voneinander trennen und bestimmen; dagegen wurde immer zu wenig Kupfer gefunden, wenn Nickel in der Untersuchungslösung in weit größerer Menge als Kupfer vorhanden war. Auch bereitete das vorhandene Eisen bei der Trennung Schwierigkeiten. Da in unserem Falle meistens wenig Kupfer neben mehr Nickel und Eisen mikrochemisch zu bestimmen war, wurde in der Weise vorgegangen, daß zuerst das Kupfer mikroelektroanalytisch nach PREGL, dann das Nickel über die Dimethylglyoximverbindung und schließlich im Filtrat das Eisen kolorimetrisch ermittelt wurde.

Nach vorsichtigem Veraschen von etwa 25 g des Öls in einem Porzellantiegel wird die Asche in einigen Kubikzentimetern verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad gelöst und die Chloride durch Abdampfen mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure in die Sulfate übergeführt. Man spült die Lösung der Sulfate in das Elektrolysiergefäß des PREGL-Apparats über und scheidet das Kupfer bei 2 Volt in der üblichen Weise ab. Der Kupferbelag auf der Kathode wird auf der Mikrowaage gewogen oder bei nicht mehr wägbaren Mengen nach einer der kolorimetrischen Methoden (z. B. über die grüne Lösung des Kupfer-Pyridin-Rhodankomplexes in Chloroform)[11]) bestimmt. Die entkupferte Lösung wird in ein Fäl-

[9]) Mikrochemie, **II**, 125 (1924).

[10]) Vgl. auch AZZALIN, Ann. Chim. appl., **15**, 373 (1925). C. Bl., **97**, I, 1460 (1926).

[11]) BIAZZO, Ann. Chim. appl., **16**, 96—98 (1926); C. Bl., **I**, 3511 (1926).

lungsgefäß gebracht und auf 5 ccm eingeengt. Nach Maskierung des Eisens durch einige Kriställchen Weinsäure wird die Lösung eben ammoniakalisch gemacht und ein Überschuß einer 1%igen alkoholischen Dimethylglyoximlösung (etwa 1 ccm) zugegeben. Der Niederschlag wird durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad bei etwa 80° leicht filtrierbar (Jenaer Mikro-Glasfilterröhrchen).

Das Filtrat wird im Platinschälchen eingedampft, der Rückstand geglüht und das Eisen kolorimetrisch über Rhodaneisen ermittelt.

Auf diese Weise lassen sich bei Einwaagen von 25 g Öl in diesem noch tausendstel Prozente an Eisen, Nickel und Kupfer mit ziemlich großer Genauigkeit bestimmen.

B. Bestimmung von Spuren von Gasen und Dämpfen.

4. Methoden zur Ermittlung kleinster Mengen von Wasserstoff und Kohlenoxyd im Carbonyleisen.

Das durch thermische Zersetzung von Eisenpentacarbonyl hergestellte Eisen, welches sich durch einen sehr hohen Reinheitsgrad auszeichnet, kann noch äußerst geringe Mengen von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthalten. Die Mengen dieser Gase liegen meistens unter $^1/_{1000}\,\%$; die zu ihrer Bestimmung benutzten Analysenmethoden müssen bei etwa 10 g Einwaage an Eisen die quantitative Bestimmung von etwa 30 bis 50 Gamma Wasserstoff oder Kohlenoxyd gestatten.

Verfahren zur Bestimmung des Wasserstoffes im Eisen sind in der Literatur mehrere angegeben[12]). Bei den chemischen oder Lösungsmethoden wird das Eisen durch Brom usw. zersetzt, während die physikalischen, sogenannten Extraktionsverfahren in der Weise arbeiten, daß das Eisen mit einem Zuschlag geschmolzen wird; zur Bestimmung des Wasserstoffes werden dann die im Vakuum freigemachten Gase analysiert. Bei dem von uns zurzeit benützten, ohne Vakuum arbeitenden Verfahren wird der Wasserstoff durch Erhitzen freigemacht und an Kupferoxyd zu Wasser verbrannt; dieses wird ermittelt. Da gravimetrische Methoden zur Erfassung der äußerst geringen Wassermengen ausscheiden, haben

---

[12]) Oberhoffer u. Beutell, Stahl-Eisen, 1584 (1919).
Vita u. Maurer, Stahl-Eisen, 445 (1922).
Oberhoffer u. Piwowarsky, Stahl-Eisen, 801 (1922).
T. E. Rooney u. Guy Barr, Iron Coal Trades Rev., **119**, 41; C. Bl., **II**, 1437 (1929).

wir mit Erfolg das von J. LINDNER[13]) für die Wasserstoffbestimmung in der Halbmikroelementaranalyse angegebene Naphthyloxychlorphosphin, $C_{10}H_7POCl_2$, benützt. 1 Mol Wasser spaltet aus dem auf etwa 105° C erhitzten Phosphin 2 Mole Chlorwasserstoff ab; dieser kann in einfacher Weise titrimetrisch ermittelt werden. 0,100 ccm n/10-NaOH zeigen 10,08 Gamma Wasserstoff an. Die von uns benützte Apparatur ist in folgender Weise angeordnet:

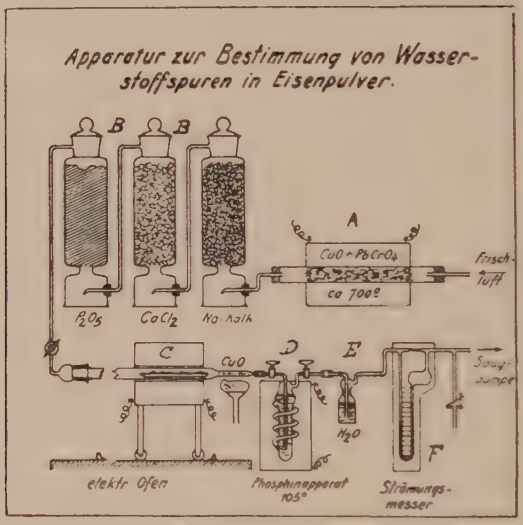


Abb. 5.

Ein Vorreiniger A nimmt aus der angesaugten Frischluft eventuell in dieser enthaltene organische (kohlenwasserstoffhaltige) Verbindungen durch Verbrennung dieser über Kupferoxyd-Bleichromat heraus; die so vorbehandelte Luft wird in dem Reinigungssystem B über Natronkalk, Chlorkalzium und Phosphorpentoxyd von Kohlensäure und Wasserdampf befreit. In dem verschiebbaren elektrischen Ofen C befindet sich ein mit Schliff versehenes Bergkristallrohr von etwa 18 mm lichter Weite, das sich nach dem Phosphinapparat D zu auf etwa 10 mm lichte Weite verjüngt und dort einen etwa 10 cm langen Kupferoxydkontakt, der durch eine Gasflamme erhitzt wird, trägt. Das Bergkristallrohr läuft kapillar aus; an die Kapillare schließt sich mittels einer Gummimanschette (nach PREGL behandelt) die von LINDNER konstruierte, mit etwa 6 ccm des Phosphins (Merck) beschickte Spiralwaschflasche D an, welche in einem elektrischen Ofen auf zirka 105° erhitzt werden kann und eine innige Berührung der wasserdampfhaltigen Luft mit dem Phosphin gewährleistet. Es folgt dann ein mit etwa 5 ccm destil-

[13]) Berichte, **55**, 2025 (1922).
Ztschr. f. analyt. Chem., **66**, 305 (1925).

liertem Wasser beschicktes Waschfläschchen E, welches den entstandenen Chlorwasserstoff aufnimmt, und schließlich ein Strömungsmesser F. Der durch eine Wasserstrahlpumpe angesaugte Luftstrom kann durch einen Präzisionsquetschhahn reguliert werden. Gummiverbindungen und Schläuche sind an der gesamten Apparatur möglichst vermieden und durch Schliffe oder Bleirohr ersetzt.

Vor Benützung der Apparatur trocknet man das auf zirka 105° erhitzte Phosphin, indem man einen durch A und B gereinigten Luftstrom mit zirka 1 Liter-Stunde Geschwindigkeit durch die erhitzte Apparatur saugt. Allmählich nimmt die Säureentwicklung aus dem Phosphin immer mehr ab und bleibt schließlich bei einem Verbrauch von etwa 0,05 ccm bis höchstens 0,1 ccm n/10-Lauge-Stunde stehen. Ist die Apparatur praktisch wasserfrei, das heißt, bleibt der Leerversuch bei zirka 0,05 ccm n/10-Lauge/Stunde konstant, so werden etwa 10 g des gegebenenfalls im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrockneten Eisenpulvers auf einem zirka 15 cm langen Porzellanschiffchen in das Bergkristallrohr eingebracht Man erhitzt das Eisen während einer Stunde im Luftstrom, welcher mit gleicher Geschwindigkeit wie beim Leerversuch eingestellt ist, unter Verschieben des elektrischen Ofens auf zirka 700° [14]); dabei entweicht der Wasserstoff aus dem Eisen und verbrennt am Kupferoxyd zu Wasser. Die von diesem aus dem Phosphin freigemachte und in dem Waschfläschchen E absorbierte Salzsäure wird durch Titration mit n/10-Lauge (Mikrobürette, 2 ccm in $^1/_{100}$ ccm geteilt) ermittelt.

Zur Kohlenoxydbestimmung im Eisen sind in der Literatur[15]) zahlreiche Methoden angegeben. Ohne hier näher auf die einzelnen Verfahren einzugehen, sei kurz mitgeteilt, daß die sogenannten thermischen Methoden, also die Entgasung des Eisens unter Erhitzen im Hochvakuum (die sogenannte Heißextraktion), meistens viel zu hohe Kohlenoxydwerte liefern, weil die im Eisen enthaltenen Sauerstoffverbindungen mit dem Kohlenstoff des Eisens teilweise unter Kohlenoxydbildung reagieren. Bei der sogenannten Kaltextraktion, welche auf der Umsetzung des Eisens durch Brom, Quecksilberchloridlösung oder Kupferammonchloridlösung und nachfolgender Bestimmung des freigemachten Kohlenoxyds beruht, findet man im Vergleich zu den thermischen Verfahren kleinere, dem wirklichen Kohlenoxydgehalt entsprechende Werte; die Bildung von Reaktionsgasen ist hier ausgeschlossen. Die von uns zurzeit benutzte Methode zur Bestimmung der Kohlenoxydspuren im Carbonyleisen ist eine Verfeinerung des zuerst von Goutal[16]) angegebenen, ohne Vakuum arbeitenden Verfahrens.

---

[14]) Rooney u. Barr, Iron Coal Trades Rev., **119**, 41; C. Bl., **II**, 1437 (1929).

[15]) Vergl. dazu die Anm. [12]).

[16]) Ref. Stahl-Eisen, 1079 (1909).

Vita u. Maurer, Stahl-Eisen, 445 (1922).

Man löst eine kleine Menge des Eisenpulvers in einer schwach sauren Kupferammonchloridlösung im Stickstoffstrom und ermittelt das freigewordene Kohlenoxyd nach entsprechender Reinigung durch Oxydation an Jodpentoxyd. Die Apparatur ist in folgender Weise angeordnet (siehe Abb. 6):

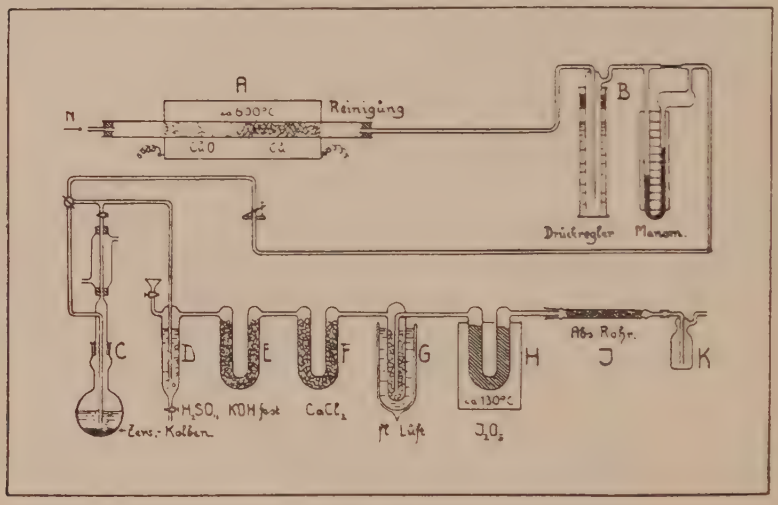


Abb. 6.

Der Stickstoff, aus einer Bombe entnommen, wird im Ofen A an Kupferoxyd-Kupfer bei zirka 700° gereinigt; nach Passieren von Druckregler und Meßvorrichtung B tritt er über einen Dreiweghahn in das Zersetzungsgefäß C ein. D, E und F sind mit konzentrierter Schwefelsäure, festem Ätzkali und Chlorkalzium beschickte Absorptionsgefäße; die Schwefelsäure soll den aus dem Zersetzungsgefäß mitgerissenen Wasserdampf und bei der Zersetzung des Eisens eventuell entstehende Kohlenwasserstoffe teilweise herausnehmen. Die Endreinigung des Gasstromes erfolgt in dem Absorptionsgefäß G (Silberwollefüllung; mit flüssiger Luft gekühlt). Das Jodpentoxydgefäß H ist mit granuliertem Jodpentoxyd gefüllt und wird in einem Aluminiumblock auf etwa 130° erhitzt. Das freigemachte Jod wird in einem dem PREGL'schen Perlenrohr nachgebildeten Absorptionsrohr[17]) J durch Jodkalilösung absorbiert; ein Blasenzähler K bildet den Abschluß der Apparatur. Gummiverbindungen sind möglichst vermieden und durch Schliffe ersetzt.

Man trocknet zuerst das Jodpentoxyd durch mehrstündiges Erhitzen auf zirka

[17]) TAUSZ u. JUNGMANN, Mitteil. des Chem.-Techn. Inst. d. Techn. Hochschule Karlsruhe, Heft I, 1923 (Verlag Knapp, Halle).

Ref. G. KLEIN u. R. STREBINGER, Fortschritte der Mikrochemie, S. 350, 1928, Leipzig-Wien.

195°; dabei wird gereinigter Stickstoff durch die Apparatur geleitet. Dann wird das Perlenrohr mit frisch bereiteter, 10%iger Jodkalilösung beschickt und die Temperatur des Jodpentoxyds auf zirka 120 bis 130° eingestellt. Der Stickstoffstrom geht jetzt durch den Zersetzungskolben C, in dem sich 180 ccm einer zirka 30%igen wässerigen Lösung von Kupferammonchlorid (Merck), mit 1,8 ccm konzentrierter Salzsäure angesäuert, befinden; seine Strömungsgeschwindigkeit beträgt etwa 2 Liter/Stunde. Bei diesen Leerversuchen soll aus dem Jodpentoxyd in $1^1/_2$ Stunden kein Jod oder höchstens Mengen, welche etwa 0,02 ccm n/100-Thiosulfatlösung entsprechen, freigemacht werden. Sind die Leerversuche befriedigend, dann wird der Zersetzungskolben durch Drehen des Dreiweghahns ausgeschaltet und abgenommen. Man gibt zu der in ihm befindlichen Kupferlösung rasch 10 g des Eisenpulvers und fügt den Kolben sofort unter Umschalten des Dreiweghahns in die Apparatur ein. Unter ziemlicher Selbsterwärmung geht das Eisen in Lösung, während Kupfer ausfällt; die Lösung des Eisens wird durch öfteres Umschütteln beschleunigt. Nach 45 Minuten wird der Zersetzungskolben durch Drehen des Dreiweghahns ausgeschaltet und nun das Kohlenoxyd in weiteren 45 Minuten völlig durch die Apparatur getrieben. Man spült das Perlenrohr mit frisch bereiteter, 10%iger Jodkalilösung, dann mit Wasser aus und ermittelt das Jod durch Titration mit frisch bereiteter n/100-Thiosulfatlösung (Mikrobürette 2 ccm, in $^1/_{100}$ ccm geteilt) in üblicher Weise. Nach Abzug des Blindversuchs erfolgt die Berechnung; 0,100 ccm n/100-Thiosulfatlösung entsprechen 70 Gamma Kohlenoxyd.

5. Bestimmung kleinster Mengen von Metallcarbonylen in der Luft.

Um in der Luft Spuren flüchtiger Metallcarbonyle, z. B. Eisenpentacarbonyl oder Nickeltetracarbonyl, quantitativ zu ermitteln, kann man von der Eigenschaft dieser Carbonyle, sich mit konzentrierter Salpetersäure rasch und quantitativ in Metallnitrate und Kohlenoxyd zu zersetzen, Gebrauch machen; die entstandenen Spuren von Kohlenoxyd ermittelt man über Jodpentoxyd.

Die Apparatur (siehe Abb. 7), welche ähnlich wie die vorher für die Kohlenoxydbestimmung im Eisen beschriebene zusammengesetzt ist, besteht aus dem Reinigungsofen A, der mit Kupferoxyd-Bleichromat beschickt ist und an den sich ein mit Natronkalk und Chlorkalzium gefüllter Reiniger B anschließt. Durch A und B wird die für die Spülung der Apparatur nötige Frischluft gereinigt. Dann folgt, an einen Dreiweghahn angeschmolzen, ein mit konzentrierter Schwefelsäure beschickter Blasenzähler C; D und E sind mit festem Ätznatron bezw. Chlorkalzium gefüllte U-Röhren. F ist ein mit Silberwolle gefülltes, durch flüssige Luft gekühltes Absorptionsgefäß. Der so gereinigte (kohlenoxydhaltige) Luftstrom kommt in G mit dem auf 130° erhitzten Jodpentoxyd in Berührung; das freigemachte Jod wird in dem Perlenrohr H durch 10%ige Jodkalilösung absorbiert; J ist ein mit Jodkalilösung gefüllter Blasenzähler. Der Gasometer K ist ein bis zum Ausguß mit Wasser geeichter und entsprechend ausgerüsteter

5-Liter-Stehkolben; er kann durch Drehen des Dreiweghahns vor dem Blasenzähler in die Apparatur ein- oder ausgeschaltet werden.

Man stellt nun, wie oben beschrieben, Blindversuche an, welche beim Durchgang von 5 Litern gereinigter Frischluft in $2^1/_2$ Stunden eine Jodmenge ergeben sollen, die höchstens etwa 0,07 ccm n/100-Thiosulfatlösung entspricht. Dann wird der Gasometer evakuiert und an der Stelle der Probenahme durch Öffnen eines der Hähne mit etwa 5 Liter der zu untersuchenden Luft gefüllt. In den oben am Gasometer befindlichen Tropftrichter gibt man dann 50 ccm konzen-

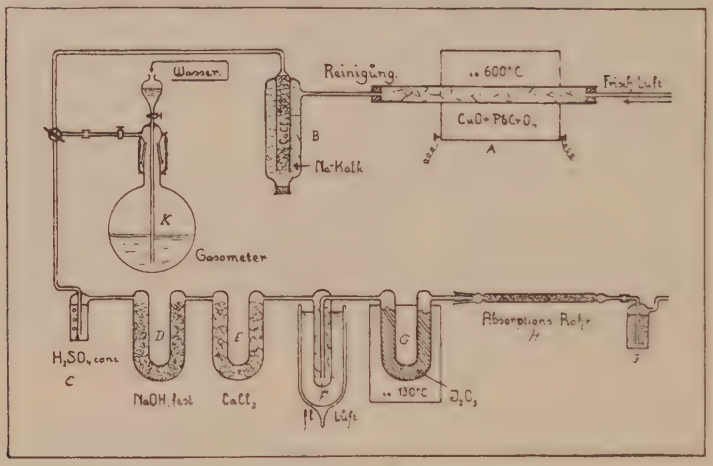


Abb. 7.

trierte Salpetersäure und drückt diese durch Preßluft in den Gasometer ein. Man überzeugt sich von dem guten Verschluß der Hähne und bringt nun die im Kolben befindliche Luft mit der konzentrierten Salpetersäure durch kräftiges, etwa fünf Minuten dauerndes Schütteln in innige Berührung. Der Gasometer wird nun in die Apparatur eingefügt; durch Drehen des Dreiweghahns vor dem Blasenzähler C wird der Reinigungsofen ab- und der Gasometer eingeschaltet. Durch den Tropftrichter eintretendes Druckwasser (Niveauflasche) drückt die kohlenoxydhaltige Luft in etwa $2^1/_2$ Stunden durch die Apparatur. Wenn der Gasometer mit Wasser vollgelaufen ist, wird er abgeschaltet und dann die Apparatur nach dem Drehen des Dreiweghahns mit 1 Liter Frischluft durchgespült. Das im Perlenrohr abgeschiedene Jod wird mit frisch bereiteter n/100-Thiosulfatlösung ermittelt (Mikrobürette 2 ccm; in $^1/_{100}$ ccm geteilt). Nach Abzug des Blindversuches erfolgt die Berechnung des Carbonylgehaltes pro Liter Luft (red.); 0,100 ccm der n/100-Thiosulfatlösung zeigen 97,5 Gamma Eisenpentacarbonyl oder 106,7 Gamma Nickeltetracarbonyl an.

Auf diese Weise können in etwa dreistündigem Arbeitsgange Eisen- oder Nickelcarbonylmengen von etwa 15 Gamma Liter Luft abbestimmt werden.

6. Quantitative Bestimmung geringer Mengen von Kohlenstoffverbindungen organischer Natur in der Luft.

Für manche Zwecke ist es wünschenswert, ein Verfahren zu besitzen, um kleine Mengen von organischen Kohlenstoffverbindungen, wie sie in der Luft enthalten sein können, rasch zu bestimmen. Der Nachteil der bekannten Methoden, die etwa in der Weise arbeiten, daß ungefähr $^1/_2$ cbm Luft an geeigneten Kontaktsubstanzen verbrannt und die entstandene Kohlensäure gravimetrisch oder titrimetrisch ermittelt wird, besteht darin, daß für die Bestimmung ein großer Zeitaufwand nötig ist. Gegenüber diesen Verfahren unterscheidet sich die im folgenden beschriebene, mit E. NEUKIRCH im hiesigen Laboratorium ausgearbeitete Methode prinzipiell dadurch, daß an Stelle der gravimetrischen oder titrimetrischen Ermittlung der Kohlensäure die volumetrische gesetzt wird. Die ganz geringen Kohlensäuremengen werden in flüssiger Luft ausgefroren und nach dem Auftauen der Kohlensäure im Hochvakuum durch

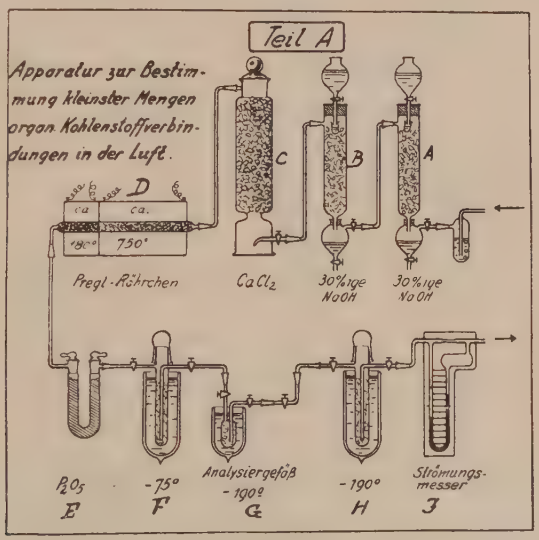


Abb. 8.

Messung des Druckabfalls in einer Apparatur mit bekanntem kleinem Volumen ermittelt. Da noch 4 Gamma Kohlensäure (entsprechend etwa 1 Gamma Kohlenstoff) bestimmbar sind, genügen für

eine Luftanalyse etwa 5 bis 10 Liter Luft, so daß man bei einem Gehalt der Luft an Kohlenstoff selbst unter 1 mg/cbm in etwa 1 Stunde eine Analyse mit allen Messungen usw. erledigen kann.

Die zu untersuchende Luft wird zuerst von Kohlensäure und Wasserdampf befreit; dies geschieht in den Absorptionsvorrichtungen A, B und C, welche mit Natronkalk oder herabrieselnder 30%iger Natronlauge und Chlorkalzium beschickt sind. Die Verbrennung der in der vorgereinigten Luft enthaltenen Kohlenstoffverbindungen zu Kohlensäure (und Wasser) erfolgt in dem Öfchen D bei zirka 650° bezw. 180° an Kupferoxyd-Bleichromat; Silberwolle und Bleisuperoxyd halten in der Luft eventuell enthaltene organische Halogen- und Stickstoffverbindungen zurück. Die Füllung des Verbrennungsröhrchens entspricht der von PREGL angegebenen Anordnung für die Mikro-C-H-Bestimmung mit dem Unterschied, daß das Kupferoxyd-Bleichromat-Gemisch auch den sonst leeren Rohrteil ausfüllt und der Bremspropf wegfällt. In den Absorptionsgefäßen E (Phosphorpentoxydfüllung)

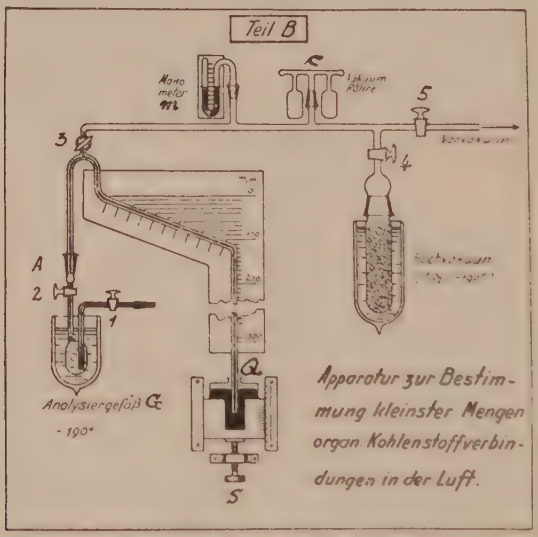


Abb. 9.

und F (Silberwollefüllung; auf zirka — 75° durch Aethanol-Kohlensäure gekühlt) wird der Wasserdampf festgehalten; die Kohlensäure friert in dem austarierten (siehe unten) Analysiergefäß G (Silberwollefüllung; auf zirka — 190° durch flüssige Luft gekühlt) aus. H ist ein die Apparatur abschließendes Sicherheitsgefäß. Schließlich folgen Gasmesser J und Wasserstrahlpumpe. Gummiverbindungen sind möglichst vermieden und durch Schliffe ersetzt.

Das Meßgerät (vergl. die Abb. 9) ist im wesentlichen ein austariertes Kapillarmanometer, an das mittels Schliff A das ebenfalls austarierte Analysiergefäßchen G angesetzt werden kann. Die oberen 10 ccm der Kapillare liegen, um die

Ablesegenauigkeit zu erhöhen, schräg. Über Hahn 5 wird die Apparatur mittels Wasserstrahlpumpe vorevakuiert. Hochvakuum wird durch mit flüssiger Luft gekühlte aktive Kieselsäure erzeugt. Das Manometer m und die durch ein Induktorium betriebene Crookes-Röhre c dienen als Vakuummesser. Die Schraube S gestattet die genaue Einstellung des Quecksilbermeniskus auf die Nullmarke nach dem jeweiligen Barometerstand. Das Volumen des Analysiergefäßchens G war durch Auswiegen mit Wasser von Hahn 1 bis zum unteren Ende des Schliffmantels A z. B. zu 3,705 ccm bestimmt worden. Die Kapillare wurde durch Auswiegen mit Quecksilber tariert. Ihr Volumen beträgt von Schliff A ab bis zur Nullmarke z. B. 1,091 ccm und von der Nullmarke bis zum Ende der Kapillare pro 1 cm Länge 0,0213 ccm.

Man verbrennt etwa 5 bis 10 Liter Luft in etwa 1 Stunde, nimmt das geschlossene Gefäßchen G mit dem Dewar-Kelch aus der Verbrennungsapparatur heraus und fügt es in das Volumenometer ein, das vorher über Hahn 5 vorevakuiert und nach Schließen von Hahn 5 über Hahn 4 hochevakuiert wurde. (Hahn 4 bleibt während der ganzen Messung geöffnet.) Langsames Öffnen von Hahn 3 bewirkt, daß das Quecksilber in der Barometer-Kapillare von Q her hochsteigt. Man stellt dann auf die Nullmarke der Kapillare (unter Beklopfen dieser) ein, öffnet Hahn 2 an dem Gefäßchen G und prüft an der Vakuumröhre c nochmals auf Hochvakuum. Nach Schließen von Hahn 3 entfernt man die flüssige Luft von dem Analysiergefäßchen G; die ausgefrorene Kohlensäure verdampft und bringt den Quecksilbermeniskus zum Sinken. Aus dem gefundenen Volumen der Kohlensäure (siehe unten) und der angewandten Luftmenge berechnet man den Gehalt in Milligramm C/cbm Luft (red.) in folgender Weise:

$$\text{mg C/cbm Luft (red.)} = \frac{12 \cdot V_{CO_2} \cdot p \cdot (t + 273)}{22{,}412 \cdot V_{\text{Luft}} \cdot b \cdot (t_1 + 273)}$$

Dabei drücken aus:

V_{CO_2} = Volumen des Gefäßchens G + Volumen der Kapillare vom Schliff A bis zur Nullmarke + Volumen von 1 ccm Kapillare × Länge der freigewordenen Kapillare in Zentimetern (Ablesung) in Kubikzentimetern.

p = Ablesung am Kapillarbarometer in Millimetern.

t = Temperatur der Kohlensäure (Zimmertemperatur).

V_{Luft} = Volumen der angewandten Luftmenge in cbm. (Ablesung an Gasuhr oder Strömungsmesser).

b = Korrigierter Barometerstand, bei Messung in Gasuhr noch um den jeweiligen Wasserdampfdruck vermindert.

t_1 = Temperatur der Luft in der Gasmeßvorrichtung.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Abhandlung wird an Hand einiger ausgewählter Beispiele gezeigt, wie sich bei chemisch-technischen Unter-

suchungen für die Bestimmung kleinster Mengen chemischer Stoffe (der sogenannten „Spurensuche“ nach EMICH) Mikromethoden erfolgreich benützen lassen; die erwähnten Beispiele behandeln die quantitative Bestimmung kleinster Mengen von Metallen (Kupfer, Nickel, Blei usw.) in verschiedenen chemischen Produkten und die Ermittlung von Spuren von Gasen und Dämpfen (Wasserstoff, Kohlenoxyd, Metallcarbonylen, Kohlenstoffverbindungen organischer Natur) in den verschiedensten Stoffen.

Die mikroanalytische Bestimmung des Thalliums und des Bleis.

Von **Ludwig Moser** und **Wilhelm Reif.**

Aus dem Institut für analytische Chemie, Technische Hochschule Wien.

(Eingelangt am 30. Mai 1930.)

1. Die Mikrobestimmung des Thalliums als Thallochromat.

Zur Bestimmung geringer Mengen von Thallium stehen bisher nur wenige Methoden zur Verfügung. C. Stich[1]) benutzt die Fällung des Thalliums als Sulfid zur kolorimetrischen Bestimmung. Von J. Proszt[2]) stammt eine maßanalytische Mikrobestimmung, bei der das durch KJ aus einer Thallisalzlösung ausgeschiedene Jod gemessen wird.

Vorliegende Arbeit bringt eine gravimetrische Mikrobestimmung des Thalliums, fußend auf der von L. Moser und A. Brukl[3]) gegebenen Makrofällung des Thalliums als Chromat. Unter Benützung dieser Arbeitsvorschrift kann die Mikrofällung als Tl_2CrO_4 wie folgt vorgenommen werden.

Die in einer Fällungseprouvette befindliche Thallosulfatlösung, deren Volumen nicht mehr als 6 bis 8 cm^3 betragen soll, wird mittels einer Kapillare mit einigen Tropfen konzentriertem Ammoniak versetzt und im Wasserbadeinsatz bis nahe zum Sieden erhitzt. Dann gibt man so viel K_2CrO_4 (in gelöster Form) zu, daß eine ungefähr 2%ige Lösung davon entsteht. Es scheidet sich ein gelber Niederschlag von Thallochromat Tl_2CrO_4 aus. Bei eventueller Anwesenheit von Ammonsalzen, die die Löslichkeit des Niederschlages erhöhen, setzt man nachher in der Kälte noch

[1]) Pharm. Ztg., **74**, 27 (1928) (C. Bl., **I**, 932 [1929]).

[2]) Ztschr. f. analyt. Chem., **73**, 401 (1928).

[3]) Monatshefte f. Chem., **47**, 709 (1926).

einige Kubikzentimeter 50%igen Alkohol zu. Nach halbstündigem Stehen in der Kälte wird der Niederschlag durch ein PREGL'sches Filterrröhrchen abgesaugt, zuerst mit einer 1%igen K_2CrO_4-Lösung, dann mit 50%igem Alkohol solange gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr gelb gefärbt ist. Schließlich spült man mit absolutem Alkohol nach, saugt trocken und bringt das Filterröhrchen in den Trockenblock. Man trocknet unter Durchsaugen von Luft 10 Minuten in der weiten und 5 Minuten in der engen Bohrung bei 120° C. Nach halbstündigem Abkühlen wird der Niederschlag als Tl_2CrO_4 gewogen. Er enthält 77,85% Tl.

Die erhaltenen Resultate sind nachfolgend angegeben.

1 cm³ Tl_2SO_4-Lösung = 0,399 mg Tl_2CrO_4.

	Gefunden		Berechnet	Differenz
cm³	Tl_2CrO_4 mg	Tl mg	Tl mg	△ mg
5,0	2,004	1,561	1,554	+ 0,007
4,0	1,600	1,245	1,243	+ 0,002
3,0	1,190	0,927	0,933	— 0,006
2,5	0,996	0,776	0,777	— 0,001
1,0	0,405	0,315	0,311	+ 0,004
6,0	2,403	1,871	1,865	+ 0,006

2. Die Mikrobestimmung des Bleis als Bleiphosphat.

Für die mikroanalytische Bestimmung des Bleies sind schon zahlreiche Methoden bekannt. R. STREBINGER[4]) bestimmt das Blei in Lötmetall durch Wägung als $PbSO_4$. Ebenso benützt A. BENEDETTI-PICHLER[5]) diese Verbindung als Wägungsform. W. DENIS und MINOT[6]) scheiden das Blei aus salpetersaurer Lösung elektrolytisch als PbO_2 ab und bestimmen dieses jodometrisch. Ähnlich geht auch H. BERNHARDT[7]) vor, er schlägt das Blei elektrolytisch als PbO_2 nieder, bringt dann die Anode in angesäuerte KJ-Lösung und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,001n-$Na_2S_2O_3$. J. KUHLMANN und J. GROSSFELD[8]) bestimmen

[4]) Österr. Chem.-Ztg., **21**, 76 (1918).

[5]) Ztschr. f. analyt. Chem., **70**, 257 (1927).

[6]) Journ. Biol. Chem., **38**, 449 (1919) (C. B., **III**, 680 [1920]).

[7]) Ztschr. f. analyt. Chem., **67**, 97 (1925).

[8]) Ztschr. f. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel, **49**, 270 (1925) (C. B., **II**, 1545 [1925]).

geringe Mengen Blei durch jodometrische Titration von $PbCrO_4$. Nach W. GEILMANN und R. HÖLTJE[9]) gibt die direkte jodometrische Messung von $PbCrO_4$ nur ungenaue Werte. Nach ihnen ist es besser, das Blei in essigsaurer Lösung mit KJO_3 zu fällen, zu zentrifugieren, und in einem aliquoten Teil des Zentrifugats den Jodatüberschuß zu ermitteln. L. S. VAN DER VLUGT[10]) bestimmt kleine Mengen von Pb nephelometrisch mittels K_2CrO_4. R. LE GUYON und R. AURIOL[11]) geben eine Mikrotitration von Blei mittels K_2CrO_4 durch Zentrifugovolumetrie. W. W. SCOTT[12]) wertet die PbS-Fällung kolorimetrisch aus. Manche Autoren, wie A. NECKE, P. SCHMIDT und M. KLOSTERMANN[13]) sowie A. SEISER, A. NECKE und H. MÜLLER[14]) verwenden die Blaufärbung von PbO_2 durch Tetramethyldiamidodiphenylmethan zur kolorimetrischen Pb-Bestimmung. Nach der Methode der radioaktiven Indikatoren gehen J. A. CHRISTIANSEN, HEVESY und LOMHOLT[15]) vor, indem sie der Pb-Lösung RaD zusetzen und die PbS-Fällung auf Radioaktivität untersuchen.

Diese kurze Übersicht über das bisherige mikroanalytische Schrifttum des Bleis läßt erkennen, daß es außer der bekannten Wägungsform als $PbSO_4$ noch keine andere mikrogravimetrische Bleibestimmung gibt. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war nun, eine mikroanalytische Wägungsform für das Pb zu finden, bei der k e i n Glühen, sondern nur ein bloßes Trocknen des Niederschlages erforderlich ist.

Die Bestimmung des Bleis als $PbSO_4$, das nach dem Fällen mit schwefelsäurehaltigem H_2O, mit Alkohol und Äther gewaschen und nachher getrocknet wird, ohne daß ein Glühen notwendig ist, wurde unlängst von J. DICK[16]) als Schnellbestimmung empfohlen. L. MOSER und L. v. ZOMBORY[17]) erhielten nach dieser Methode keine guten Resultate. Es wurde daher eine andere Fällungsform

[9]) Ztschr. f. anorg. Chem., **152**, 59 (1926).
[10]) Chem. Weekbl., **25**, 194 (1928) (C. B., **I**, 2432 [1928]).
[11]) Compt. rend. Acad. Sciences, **186**, 1551 (1928) (C. B., **II**, 588 [1928]).
[12]) Chem. News, **131**, 17 (1925) (C. B. **II**, 2011 [1925]).
[13]) Dtsch. med. Wochschr., **52**, 1855 (1926) (C. B., **I**, 151 [1927]).
[14]) Ztschr. f. angew. Chem., **42**, 96 (1929).
[15]) Compt. rend. Acad. Sciences, **179**, 291 (1924) (C. B., **II**, 2492 [1924]).
[16]) Ztschr. f. analyt. Chem., **67**, 352 (1929).
[17]) Ztschr. f. analyt. Chem. (1930).

des Bleis, die erstmalig von G. Vortmann und A. Bader[18]) angegebene, und von L. Moser und A. Bruki.[19]) etwas modifizierte Fällung des Bleies als Bleiphosphat $Pb_3(PO_4)_2$ in der letzteren Ausführungsform zur Mikrobestimmung versucht und, wie die nachstehenden Werte zeigen, mit Erfolg verwendet. Ein Glühen des erhaltenen Niederschlages ist nicht notwendig, es genügt ein Trocknen bei 150° C. Es kann folgende Arbeitsvorschrift gegeben werden:

Die Bleinitratlösung wird in einer Fällungseprouvette mit ungefähr 2 cm³ Sulfosalizylsäure (1 : 2) versetzt und mit einigen Tropfen NH_3 schwach ammoniakalisch gemacht. Man erwärmt nun im Wasserbadeinsatz bis nahe zum Sieden und fällt durch langsamen Zusatz von etwa 2 cm³ einer 10%igen $(NH_4)_2$ HPO_4-Lösung. Den weißen Niederschlag von $Pb_3(PO_4)_2$ läßt man noch 5 Minuten im heißen Wasserbad und nachher durch eine halbe Stunde zum Absetzen in der Kälte stehen. Schließlich wird er durch ein Pregl'sches Filterröhrchen abgesaugt, zuerst mit H_2O, dem wenig NH_4NO_3 und NH_3 zugefügt ist, gewaschen, nachher mit 50%igem Alkohol etwas nachgewaschen und endlich mit absolutem Alkohol nachgespült. Durch 10 Minuten wird in der weiten, durch 5 Minuten in der engen Bohrung des Trockenblocks bei 150° C unter Durchsaugen von Luft getrocknet. Nach der Abkühlung ist der Niederschlag von $Pb_3(PO_4)_2$ zum Wägen bereit. Er enthält 76,58% Pb.

1 cm³ $Pb(NO_3)_2$-Lösung = 0,884 mg $Pb_3(PO_4)_2$.

	Gefunden		Berechnet	Differenz
cm³	$Pb_3(PO_4)_2$ mg	Pb mg	Pb mg	△ mg
3,0	2,650	2,029	2,031	— 0,002
3,0	2,652	2,031	2,031	± 0,000
2,0	1,760	1,348	1,354	— 0,006
1,0	0,890	0,682	0,677	+ 0,005
0,5	0,441	0,338	0,339	— 0,001
4,0	3,547	2,716	2,706	+ 0,010

[18]) Ztschr. f. analyt. Chem., **56**, 577 (1917).

[19]) Monatsh. f. Chem., **47**, 714 (1926).

Application of the Dilution Method to Micro-Analysis.

Its Application to the Micro Dumas Method, Eliminating the Use of a Micro-Chemical Balance and Further Studies.

By **Joseph B. Niederl, Otto R. Trautz** and **William J. Saschek.**

Department of Chemistry, Laboratory of Micro-Chemistry, Washington Square College and College of Dentistry, New York University, New York, N. Y., U. S. A.

(Eingelangt am 29. April 1930.)

The dilution method.

Several years of experience in teaching and practicing organic analysis showed that the identification of organic compounds containing nitrogen invariably presented considerable difficulties. A quantitative determination of nitrogen in most cases is highly desirable, but is hampered by the tedious, timeconsuming and somewhat unreliable macro Dumas method.

In the micro method of PREGL[1]) a highly satisfactory method[2–6]) for the quantitative determination of nitrogen has been found. However the dependance of this method on a suitable micro chemical balance constitutes a serious obstacle to a more general and broader application. A micro chemical balance has to be properly cared for to insure reliable results. Most chemical laboratories, however, lack the necessary facilities to insure proper fulfillment of the requirements (vibration-free setting, uniform temperature conditions, etc.) for a satisfactory operation of a micro chemical balance.

It has now been attempted, through the employment of the "dilution method" given below, to utilize the convenient PREGL

absolute nitrogen method with the aid of an ordinary analytical balance (sensitivity 0,1 mg) and to eliminate the micro chemical balance completely for this type of analysis.

By using proper concentrations and painstakingly observing certain experimental conditions, satisfactory results were obtained.

For the micro Dumas method samples weighing from 3 to 5 milligrams are required and must be weighed with an accuracy of 0,001 to 0,002 mg. Three decimal places are required; an ordinary macro analytical balance permits weighing to $\pm$ 0,1 mg prohibiting immediately any direct weighing of a micro sample (compare A. GLATTFELDER[22]). At once the use of solutions of the samples to be analyzed suggested itself. Careful considerations made the following experimental requirements necessary:

1) the amount of sample ought to be 0,1 g which permits weighing to the required decimal places;

2) the solvent should be volatile, yet safely permit the quantitative transfer of aliquot portions at room temperature. It must be absolutely free of nitrogen, or constituents containing this element and also must not interfere with the combustion process. Of the various organic solvents studied (alcohol, benzene, acetone, ether etc.) carbon tetrachloride has been found highly satisfactory. Its high specific gravity insures a higher accuracy in weighing (for a given volume), it is a good solvent, noninflamable and yet fairly volatile. It contains no hydrogen, its sole combustion products are gases which in no way interfere with the combustion process.

3) A few preliminary experiment showed that a concentration of not more than 1% of the substance to be analyzed, is preferable.

Next the suitability of a gravimetric or volumetric apportioning had to be tested. A number of experiments demonstrated the greater efficiency of the former. The technique of the gravimetric method, under the circumstances given, is simpler than that of the volumetric method, which in this case is hampered by the required volatility of the solvent. It is self evident, that in a combustion apparatus designed for 3 to 5 mg of substance large amounts of solvents cannot be introduced without causing serious trouble in the course of analysis. This makes it necessary to

eliminate most of the solvent, as soon as it has served as a diluent, in a suitable manner.

In addition to this, a volumetric quantitative apportioning requires larger amounts of solvents to insure the required accuracy; furthermore, additional washing of the micro pipettes increases the final volume of the samples to an undesirable extent. The gravimetric method is also to be preferred for these reasons since samples of 0,1 g can be weighed with sufficient accuracy, the volume of solvent to be dealt with is only from 0,075 to 0,2 cc depending upon the specific gravity of the liquid, an amount that cannot be handled quantitatively so well otherwise under the experimental circumstances given.

Experimental part.

Preparation of the sample.

As pointed out before a 1% solution by weight has been found the most suitable concentration. A dropping bottle (Fig. 1) of 30 cc volume, that permits hermetic sealing and complete pro-

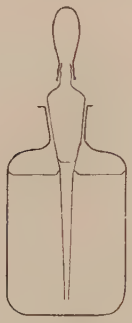


Fig. 1. Dropping bottle.

Fig. 2. Mixing tube.

tection against evaporation, is cleaned, dried and weighed accurately. The calculated amount of sample (to give a 1% solution by weight) is carefully introduced and weighed. Then the solvent is added and the mixture carefully shaken to effect complete solution and homogeneity. Carbon tetrachloride so far is the most suitable solvent, but in case of insolubility of the material to

be analyzed, any other non-nitrogenous solvent may be used (water, methyl- and ethyl alcohol, ether, chloroform, benzene, carbon bisulphide etc. or mixtures).

Then the dropping bottle containing the substance to be analyzed and the solvent is weighed again. The weight must remain constant even over periods of half an hour, to insure no loss of solvent due to leaks. The percentage by weight of the substance to be analyzed in the solvent now can easily be calculated.

Next a mixing tube (Fig. 2) containing 2 cc of powdered copper oxide and provided with a tight fitting stopper is accurately weighed. An aliquot portion of the solution containing from 3 to 5 mg of substance is transferred from the dropping bottle to the mixing tube in the following manner:

Enough solution is drawn into the ground-in-dropper, by pressing and subsequently releasing the elastic rubber end of the dropper. The latter now containing enough solution to yield a micro sample (3 to 5 mg) of the substance to be analyzed, is removed from the flask and its content emptied into the weighed mixing tube, which is then immediately stoppered tightly and weighed again. The stoppered mixing tube thus filled should not lose weight on standing.

In this manner several samples may be prepared for check analysis. Next the solvent must be removed. If carbon tetrachloride was used, it was ascertained that complete removal of the solvent is easily brought about on standing of the opened mixing tubes at room temperature and the sample is left in a finely divided state in the copper oxide powder, which after 24 hours is perfectly dry and ready for analysis. In case of other solvents, ethyl alcohol for instance, evaporation in vacuum might be necessary whereby the time required is shortened. Liquids of low specific gravity have the tendency to creep up the wall of the mixing tube and to deposit there the material to be subjected to analysis, which makes its quantitative transfer into the combustion tube difficult. This objectionable feature might easily be prevented by the addition of some carbon tetrachloride.

The transfer of the solvent from the weighed dropping bottle to the mixing tube is naturally accompanied by loss of solvent

due to evaporation. This loss was determined quantitatively and is shown in table below the figures of which indicate, that the resulting change in the concentration of the solution, is negligible if considered for the amount of sample used in the analysis.

Course of analysis.

The analysis may now be performed according to the method of PREGL[1]), DUBSKY[10]), SHINTARO OGAWA[23]) and others[20]) [26]), or with the use of a gasometer, placed between the Kipp generator and the combustion tube, as described later.

Results.

I. Solute: Azo benzene.
Solvent: Carbon tetrachloride.

Weight of dropping bottle	44,5968 g
Weight of dropping bottle plus sample . .	44,9840 g
Weight of sample	0,3872 g
Weight of dropping bottle plus solution .	89,3892 g
Weight of dropping bottle plus sample . .	44,9840 g
Weight of solvent	44,4052 g
Percentage of azo benzene	0,8644%

	Weight of mixing tube	Weight of mixing tube plus solution	Weight of solution	Weight of sample	% nitrogen found	% nitrogen calculated
a)	5,5030 g	6,1550 g	0,6520 g	5,635 mg	15,52%	15,38%
b)	5,2354 g	6,1518 g	0,9164 g	7,921 mg	15,55%	
c)	6,2588 g	6,9618 g	0,7030 g	6,076 mg	15,43%	
	Average:		0,7571 g	6,544 mg	15,50%	

II. Solute: Benzamide.
Solvent: Alcohol.

Weight of dropping bottle	44,6744 g
Weight of dropping bottle plus sample . .	44,7676 g
Weight of sample	0,0932 g

Weight of dropping bottle plus solution	68,2806 g
Weight of dropping bottle plus sample	44,7676 g
Weight of solvent	23,5130 g
Percentage of benzamide	0,3948%

	Weight of mixing tube	Weight of mixing tube plus solution	Weight of solution	Weight of sample	% nitrogen found	% nitrogen calculated
a)	6,2286 g	7,3420 g	1,1134 g	4,396 mg	11,19%	11,57%
b)	6,2428 g	7,2862 g	1,0434 g	4,119 mg	11,28%	
c)	6,1804 g	7,1926 g	1,0122 g	3,996 mg	11,19%	
d)	7,2514 g	8,3184 g	1,0670 g	4,212 mg	11,30%	
	Average:		1,0590 g	4,181 mg	11,24%	

III. Solute: Acetanilide.

Solvent: Ethyl alcohol and carbon tetrachloride mixture.

Weight of dropping bottle	44,6104 g
Weight of dropping bottle plus sample	44,8332 g
Weight of sample	0,2228 g
Weight of dropping bottle plus solution	64,5178 g
Weight of dropping bottle plus sample	44,8332 g
Weight of solvent	19,6846 g
Percentage of acetanilide	1,1192%

	Weight of mixing tube	Weight of mixing tube plus solution	Weight of solution	Weight of sample	% nitrogen found	% nitrogen calculated
a)	5,7504 g	5,9792 g	0,2288 g	2,260 mg	10,75%	10,37%
b)	5,3224 g	5,6696 g	0,3472 g	3,886 mg	10,42%	
c)	5,2266 g	5,6580 g	0,4314 g	4,828 mg	10,35%	
d)	6,4304 g	6,7300 g	0,2996 g	3,353 mg	10,36%	
	Average:		0,3267 g	3,582 mg	10,47%	

IV. Solute: Toluamide.

Solvent: Ethyl alcohol and carbon tetrachloride.

Weight of dropping bottle	47,0990 g
Weight of dropping bottle plus sample . .	47,3050 g
Weight of sample	0,2060 g
Weight of dropping bottle plus solution . .	68,2990 g
Weight of dropping bottle plus sample . .	47,3050 g
Weight of solvent	20,9940 g
Percentage of toluamide	0,9717%

	Weight of mixing tube	Weight of mixing tube plus solution	Weight of solution	Weight of sample	% nitrogen found	% nitrogen calculated
a)	5,6196 g	5,7824 g	0,1628 g	1,582 mg	10,62%	10,37%
b)	7,4026 g	7,8198 g	0,4172 g	4,054 mg	10,04%	
c)	5,4318 g	5,7640 g	0,3322 g	3,228 mg	10,29%	
d)	6,4030 g	6,9323 g	0,5293 g	5,143 mg	10,13%	
e)	6,2004 g	6,5476 g	0,3472 g	3,373 mg	10,21%	
f)	5,9867 g	6,4116 g	0,4249 g	4,128 mg	10,07%	
	Average:		0,3689 g	3,584 mg	10,23%	

Change in concentration due to evaporation of the solvent during transfer.

The change in concentration due to evaporation of the solvent can be found in the following manner:

The dropping bottle with its contents is weighed before and after the transfer of the aliquot portion of the solution to the mixing tube, giving so the amount of solution removed. The weight of the solution in the mixing tube will always be lower and the difference is the loss of solvent due to evaporation. As shown in the following table the change in concentration is between 0,0001 and 0,0006%, depending on the nature of solvent, technique in the transfer and the concentration of the solute; this change, however, if calculated for the amount of sample used in the actual analysis is so small, that it comes within the weighing error of even the best micro-chemical balance (KUHLMANN's) at our dis-

posal at present. Only if a large number of samples are being prepared and the dropping bottle is opened too often is a reweighing of the solution and subsequent recalculation of the percentage necessary.

		Loss of solvent	Change in concentration	Increase in weight of sample
Experiment # I:	a)	0,0288 g		
	b)	0,0086 g		
	c)	0,0102 g		
Average:		0,0158 g	0,0002%	0,0015 mg
Experiment # II:	a)	0,0106 g		
	b)	0,0056 g		
	c)	0,0060 g		
	d)	0,0052 g		
Average:		0,0068 g	0,0001%	0,0011 mg
Experiment # III:	a)	0,0188 g		
	b)	0,0090 g		
	c)	0,0086 g		
	d)	0,0066 g		
Average:		0,0108 g	0,0006%	0,0019 mg
Experiment # IV:	a)	0,0028 g		
	b)	0,0050 g		
	c)	0,0060 g		
	d)	0,0047 g		
	e)	0,0054 g		
	f)	0,0049 g		
Average:		0,0048 g	0,0002%	0,0007 mg

The gasometer method.

Numerous discussions in the literature deal with certain phases of PREGL's method and with the fact that too high results[7]) are usually obtained, in cases where unknown substances are subjected to analysis and where the nitrogen content of a given compound cannot be made a function of the somewhat obscurely stated length of time alloted to the sweeping and washing in the latter part of the analysis.

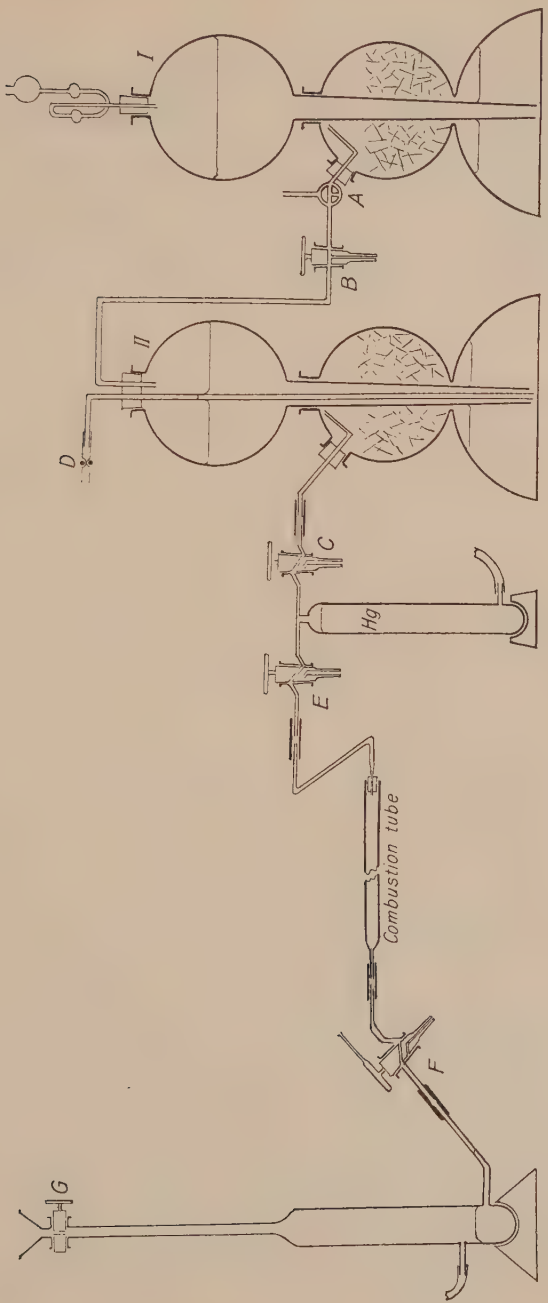


Fig. 3.

Arrangement of the double Micro Dumas apparatus. (showing the gasometer and Kipp generator connections).

While F. HALLA[8]) and others [9—19]) discuss the various phase equilibria existing between the various chemical constituents in the combustion tube, TRAUTZ[20]) lately examined other sources of error and their influence upon the precision of the analysis and showed how such errors might be eliminated, thus raising the dependability of the method.

In a practical way some of the difficulties encountered by the various authors can be successfully overcome by the use of a suitable gasometer (suggested by R. H. MÜLLER) placed between

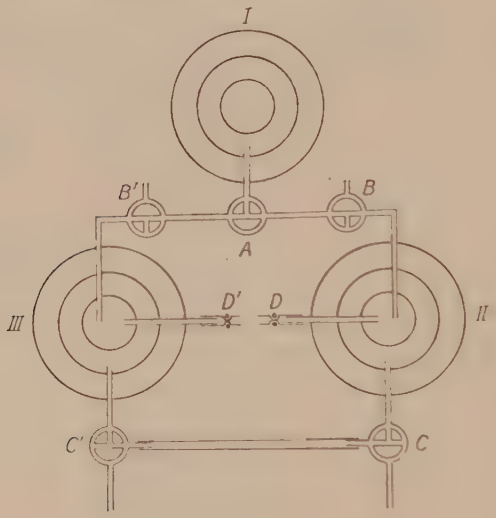


Fig. 4.

Arrangement of the 3 Kipp generators. (for hermetic sealing and automatic removal and renewal of the acid with the exclusion of air.

the Kipp generator (see Fig. 3) and the combustion tube. The combustion of the substances to be analyzed is always carried out with a standard amount of carbon dioxide the purity of which can easily be determined. In this manner uncertainties in regard to the end of the analysis are at once eliminated.

In laboratories where large numbers of quantitative nitrogen determinations have to be carried out the arrangement of apparatus as given in figure 3 may prove to be of advantage. Two sets of micro Dumas apparatus, (compare DUBSKY and

GRANACHER[21]) each one having the gasometer spoken of before, are put in parallel. The two Kipp generators are connected to a third one (Fig. 4), thus preventing the hydrochloric acid from coming in contact with air.

Such an arrangement no longer requires the flushing of the Kipp generator before the analysis, as practiced heretofore. Even the refilling of the Kipp apparatus with hydrochloric acid solution with the exclusion of air can be done quite easily in this type of set-up as shown later, without the inconvenience of dismantling the apparatus.

Apparatus:

A Kipp generator (No. II) which is connected to another Kipp generator (No. I) provides the necessary carbon dioxide. A gasometer (150 to 200 cc volume) is connected with the Kipp generator by means of the stop cock B. The combustion tube, which is filled according to PREGL, is connected with the gasometer by means of the two-way stop cock C. Finally connection is made with the micro nitrometer through double capillary stop cock F.

The method:

It is self evident, that in any of the gasometric nitrogen methods known at present PREGL's[1]), DUBSKY's[10]), FLASCHENTRAEGER's[19]) and others) a gasometer as shown in Figure 3 may be employed with advantage. All the above mentioned methods show the following steps in the procedure:

1) the sweeping-out of the combustion tube with carbon dioxide;
2) the actual combustion and
3) the washing-out of the combustion gases.

The operation of the apparatus in the sweeping-out process (compare PREGL[1]), SHINTARO OGAWA[23]), BERL[24]), BANNISTER[25]) and FLASCHENTRAEGER[19]) is, by allowing the carbon dioxide from Kipp generator (No. II) pass through the combustion tube into the open by proper adjustment of stop cocks C, E and F.

The actual combustion can be carried out as recommended by PREGL, or in the modified form of other authors, by closing stop cock E and connecting the combustion tube with the nitrometer through stop cock F.

While the combustion is in progress the gasometer is being filled with carbon dioxide from the Kipp generator through stop cock C. The bulb containing the mercury is lowered until the mercury in the gasometer reaches the mark. (The mark is usually placed for 100 cc of carbon dioxide, which amount has been found to be sufficient for any combustion.) Then stop cock C is closed and the levelling bulb raised to its original position.

At the end of the combustion stop cock E is opened carefully so as to give the desired flow of the gas. From here on the combustion does not have to be watched any more as the flow of the gas will cease automatically as soon as the gasometer is exhausted due to the absence of pressure. In this way, there can never be any doubt when the combustion is finished, removing automatically a difficulty that has been discussed repeatedly in the literature.

Since even the purest carbon dioxide obtained in the before mentioned experimental conditions still contains air (see TRAUTZ[20]) the amount of air present in a gasometer filling can easily be determined by a blank experiment carried out in an exactly similar manner.

Renewal of the acid in the Kipp generators with exclusion of air.

Kipp generator No. II for instance may be emptied as follows:

Connection is made between all the three Kipp generators through stop cocks A, B, B′, C, C′ (Fig. 4); then suction is applied to D (a glass tubing extending down to the bottom of the Kipp generator) and the desired amount of hydrochloric acid can be removed without the introduction of air into the system. Kipp generator No. III may be emptied in a similar manner.

Kipp generator No. II for example may be filled as follows:

Stop cocks C and D (Fig. 4) are closed and glass tubing D immersed in hydrochloric acid solution. The Kipp generator is evacuated through stop cock B. Now stop cock or pinch cock D is opened, the hydrochloric acid enters the apparatus. As soon as enough of the acid has been introduced stop cock B is turned to form connection between Kipp No. I and the upper bulb of Kipp

No. II. Kipp generator No. III naturally may be refilled in a similar manner.

Such a removal and renewal of the hydrochloric acid used for the generation of the carbon dioxide from marble, aside from the immediate production of carbon dioxide of highest purity (in this manner „micro-bubbles" may be obtained, that require 2 minutes to rise in the nitrometer) without lengthy flushing and washing of the Kipp generator, as heretofore practiced, insures continuous and satisfactory operation of the apparatus (compare LINDNER[27]), DIEPOLDER[28]), HEIN[29]).

Summary.

1. PREGL's, DUBSKY's, or any other modified micro DUMAS nitrogen apparatus and method can be made use of without a micro-chemical balance;

2. the use of a gasometer between the Kipp generator and the combustion tube standardizes the method and has several advantages;

3. removal and renewal of the acid in the initial Kipp generators may be brought about with the exclusion of air.

Bibliography.

[1]) F. PREGL, Die quantitative organische Mikroanalyse, 2nd edition Julius Springer, Berlin, 1923; Quantitative organic micro-analysis, P. Blakiston's Sons & Co., Philadelphia, 1924; Die quantitative organische Mikroanalyse, 3rd edition Julius Springer, Berlin, 1930.

[2]) A. BENEDETTI-PICHLER, Mikrochemie, **V**, 34 (1927;

[3]) A. MEIXNER & F. KROEKER, Mikrochemie, **V**, 120 (1927);

[4]) LUCAS & GRASSNER, Mikrochemie, **VI**, 124 (1928);

[5]) B. FLASCHENTRAEGER, Mikrochemie, **VIII**, 1 (1930);

[6]) H. FISCHER, Ber., **51**, 1322 (1918);

[7]) F. BOECK & K. BEAUCOURT, Mikrochemie, **VI**, 202 (1928);

[8]) F. HALLA, Mikrochemie, **VII**, 202 (1929);

[9]) C. FUNCK, Mikroanalyse nach der Mikro-Dennstedt-Methode, München, 1925;

[10]) J. V. DUBSKY, Vereinfachte quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen, Veit & Comp., Leipzig, 1916; Ber., **50**, 1710 (1917);

[11]) J. HOUBEN, Die Methoden der organischen Chemie, Vol. I, Georg Thieme, Leipzig, 1925;

[12]) E. BRODY & TH. MILLNER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem., **164**, 86 (1927);

[13]) LIMPRICHT, Annal., **108,** 46;
[14]) LAUTERMANN, Annal., **109,** 30;
[15]) PERROT, C. r., **48,** 53, Annal., **109,** 304;
[16]) CHERBULIEZ, Helv. Chim. Acta, **3,** 652;
[17]) SCHOELLER, Ztschr. f. angew. Chem., **34,** 586; Ber., **51,** 1322 (1918);
[18]) HERNLER, Mikrochemie, PREGL-FESTSCHRIFT, 143 (1929);
[19]) B. FLASCHENTRAEGER, Ztschr. f. angew. Chem., **39,** 717 (1926);
[20]) O. TRAUTZ, Ind. and Eng. Chemistry, News Edition, Vol. **8,** 6, 8, 1931; Atlanta meeting of the American Chem. Soc.
[21]) CH. GRAENACHER, Helv. Chim. Acta, **2,** 81 (1919);
[22]) A. GLATTFELDER, Helv. Chim. Acta, **2,** 69 (1919);
[23]) SHINTARO OGAWA, Science Reports Tohoku Imp. Univ., **16,** 667;
[24]) BERL, Ber., **59,** 897;
[25]) L. C. BANNISTER, Journ. Soc. chem. Ind., **47,** 364;
[26]) W. M. LAUER and C. J. SUNDE, Mikrochemie, PREGL-FESTSCHRIFT, 243, (1929);
[27]) LINDNER, Ber., **59,** 2806;
[28]) DIEPOLDER, Chem. Ztg., **43,** 353;
[29]) F. HEIN, Ztschr. f. angew. Chem., **40,** 864 (1927).

Helium-Untersuchungen, VII. Mitteilung[1]).

Über eine Methode zur Mikro-Analyse von Helium-Neon-Mischungen.

Von **F. Paneth** und **W. D. Urry.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg.

(Eingelangt am 31. März 1930.)

Bekanntlich ist die Bestimmung geringer Heliummengen für viele wissenschaftliche Probleme, z. B. geologische Altersbestimmungen, wichtig. Bei jener Methode[2]), welche die kleinsten Heliummengen (bis 10^{-10} ccm) zu erfassen gestattet, bringt es die Natur der angewendeten Reinigungsverfahren mit sich, daß das Helium von allen Gasen getrennt wird, mit der einzigen Ausnahme von Neon. Qualitativ läßt sich die Gegenwart von Neon leicht spektroskopisch feststellen, da die Anregungsspannung des Neons geringer ist als die des Heliums. Die spektroskopische Untersuchung des Gasgemisches ermöglicht auch eine ungefähre Abschätzung der Größenordnung des beigemengten Neons; namentlich läßt der visuelle Vergleich der beiden benachbarten gelben Linien (Helium = = 5875,63 Å, Neon = 5852,488 Å) bei einiger Übung ohne weiteres entscheiden, ob das Verhältnis der beiden Gase gleich ist dem Mengenverhältnis, in dem sie in der atmosphärischen Luft vertreten sind, oder ob ein relativer Überschuß von Helium vorhanden ist. Von dieser visuellen Abschätzungsmethode haben wir bereits in

[1]) Mitteilung. Z. phys. Chem., **134**, 353 (1928); II. Mitteilung. Z. phys. Chem. (B), **1**, 170 (1928); III. Mitteilung. Z. phys. Chem. (B) **1**, 253 (1928); IV. Mitteilung. Z. anorgan. Chem. **175**, 383 (1928); V. Mitteilung. Z. f. Elektrochem. **34**, 645 (1928); VI. Mitteilung. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **62**, 801 (1929).

[2]) s. Helium-Untersuchungen I, loc. cit.

verschiedenen Fällen Gebrauch gemacht[3]). Eine exakte Bestimmung des Neongehaltes im Helium ist auf diesem Wege aber nicht möglich[4]).

Da wir bei der quantitativen Heliumanalyse vor einiger Zeit dazu übergegangen sind, an Stelle der Messungen mit einem Quecksilbermanometer eine Anordnung von zwei Hitzdrahtmanometern nach der Methode PIRANI-STERN zu verwenden[5]), lag der Gedanke nahe, dieselbe Meßanordnung dazu zu benutzen, um den Neongehalt von Helium zu bestimmen. Wir haben gefunden, daß eine solche Analyse tatsächlich bereits mit sehr kleinen Gasmengen exakt durchführbar ist. 10^{-3} ccm bis 10^{-5} ccm eines Neon-Helium-Gemisches lassen ihr Mischungsverhältnis auf diese Weise mit einer Genauigkeit von etwa 2% erkennen. Im folgenden ist kurz das Prinzip des Verfahrens angegeben.

Die Methode, die Zusammensetzung von Gasgemischen mit Hilfe von Hitzdrahtmanometern aus der Wärmeleitfähigkeit der Gase zu bestimmen, ist bereits seit längerer Zeit bekannt und wird an großen Gasmengen in der Technik ausgeführt. So wird z. B. von der Firma Siemens & Halske ein Apparat unter dem Namen „Siemens-Rauchgasprüfer"[6]), und von der Cambridge Instrument Company, Ltd. ein ähnlicher Apparat unter der Bezeichnung „Cambridge Gas Analyser"[7]) in den Handel gebracht. Unsere mikroanalytische Methode unterscheidet sich in der Schaltung nicht von diesen bekannten Verfahren, sondern nur durch die Verwendung eines viel empfindlicheren Manometers und die sehr niedrigen Gasdrucke, bei denen wir arbeiten. Über die für die Heliumbestimmung von uns im Anschluß an KNAUER und STERN[8]) ausgearbeitete Form des Manometers wird an anderer Stelle eine ausführliche Mit-

[3]) Z. B. bei der Feststellung, ob das aus Gläsern oder Glasmeteoriten (Moldaviten) ausgetriebene Gas eine Anreicherung an Helium zeigt. S. Helium-Untersuchungen VI, loc. cit. S. 805.

[4]) In bestimmten Fällen kann man indirekt aus dem vorhandenen Argon den Neongehalt des Heliums berechnen. S. Heliummitteilungen IV, loc. cit. S. 392.

[5]) Vgl. Mikrochemie, **VII**, 417, 426 (1929).

[6]) Siehe M. MOELLER, Wissenschaftl. Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern **1**, 147 (1920); Ztschr. d. Vereins deutscher Ingenieure **65**, 1314 (1921).

[7]) Siehe G. A. SHAKESPEAR, Journ. Ind. and Engin. Chem., **12**, 1027 (1920); E. R. WEAVER, ebenda.

[8]) V. KNAUER und O. STERN, Ztschr. Physik, **53**, 766 (1929).

teilung erfolgen, hier sei nur die Verwendung zu dem speziellen Zweck der Analyse von Helium-Neon-Mischungen geschildert.

Aus Fig. 1 ist das Schaltungsschema zu erkennen. Fig. 2 gibt eine Darstellung der Gasapparatur; sie besteht

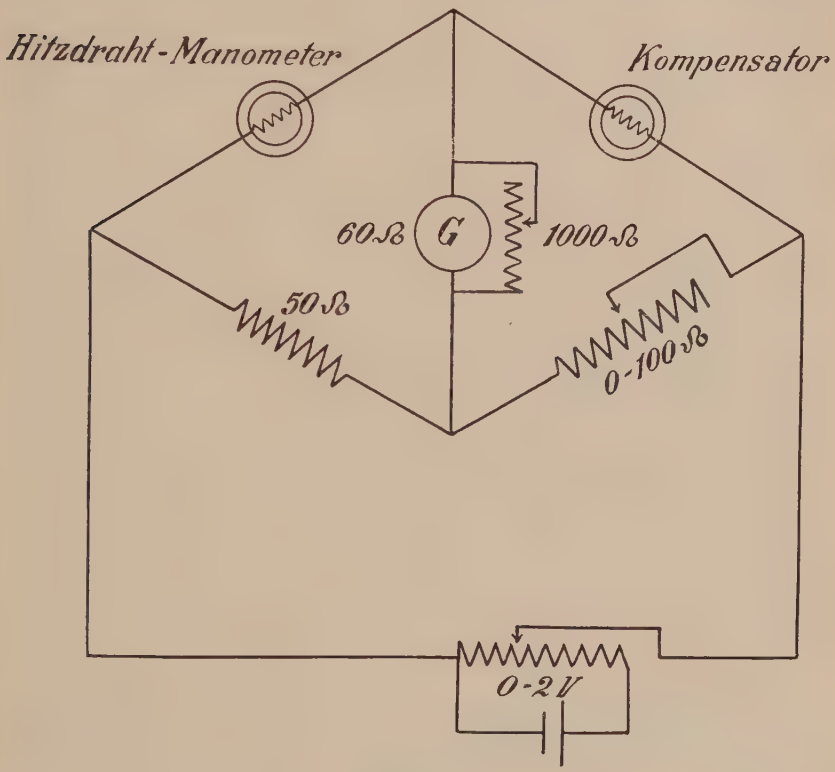


Fig. 1.
Schaltungsschema.

im wesentlichen aus drei Teilen. Die zwei Manometer, welche in den beiden oberen Zweigen der WHEATSTONE'schen Brücke (Fig. 1) liegen, sind in der Mitte der Apparatur zu sehen. Links davon befindet sich die Eichungsapparatur, die mit dem Mittelteil durch eine geeichte Kapillare von etwa 0,2 ccm Inhalt in Verbindung steht; rechts ein McLeod-Manometer, das ebenfalls durch eine geeichte Kapillare von etwa 1 ccm mit der Apparatur verbunden ist.

Die Manometer können durch eine Quecksilberpumpe evakuiert werden; in ihrem untersten Teil befindet sich Absorptionskohle, die beim Eintauchen der Manometer in ein Bad flüssiger Luft die Fettdämpfe und alle anderen Gase mit Ausnahme von Neon und Helium absorbiert (eventuell vorhandener Wasserstoff muß vorher entfernt werden). Um Konstanz des Gasdruckes zu erzielen, ist ein

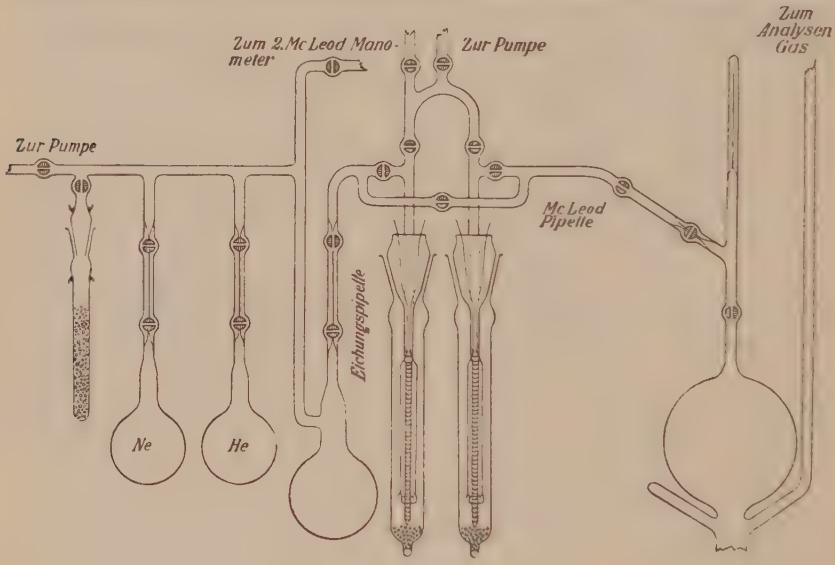


Fig. 2.
Gas-Apparatur.

etwa dreistündiges Eintauchen der Manometer in flüssige Luft erforderlich. Nach jeder Messungsreihe müssen sie mit einem leicht kondensierbaren Gas, z. B. Kohlendioxyd, ausgespült werden.

Die Manometer sind vollständig symmetrisch angeordnet und geschaltet, so daß jedes sowohl als Meßmanometer wie als Kompensator verwendet werden kann. Zunächst werden beide Manometer im Druckbereich von 10^{-5} bis 10^{-7} mm Quecksilber mit reinem Helium und reinem Neon und mit Mischungen dieser beiden Gase bekannter prozentualer Zusammensetzung geeicht. Die Entnahme gemessener Mengen der Gase erfolgt aus den beiden mit Helium und mit Neon gefüllten Vorratsgefäßen in einfacher Weise durch Kontrolle mittels eines (in der Zeichnung nicht ersichtlichen) Me-

Leod-Manometers. Die Gase müssen einer Reinigung unterzogen werden, bevor die Partialdrucke abgelesen werden, um Fettdämpfe und andere fremde Gase zu entfernen; hierzu dient das links in der Fig. 2 ersichtliche, mit Absorptionskohle gefüllte Rohr. Bei reinem

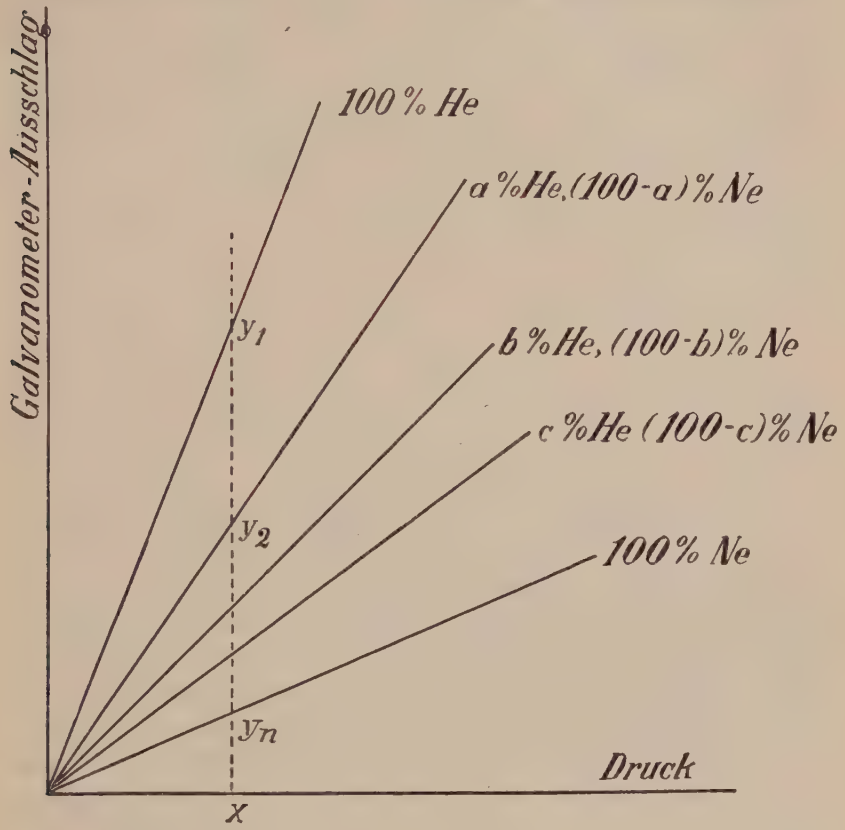


Fig. 3.

Abhängigkeit des Galvanometer-Ausschlages vom Druck für verschiedene Helium-Neon-Mischungen.

Neon und Helium sowie bei jedem Mischungsverhältnis der beiden Gase zeigte es sich, daß der Ausschlag des Manometers dem Gasdruck direkt proportional war. Man erhält also für Helium-Neon-Mischungen verschiedener Zusammensetzung ein Diagramm, wie es schematisch in Fig. 3 wiedergegeben ist; die am steilsten verlaufende Gerade entspricht der Abhängigkeit des Ausschlags vom

Druck für reines Helium, die am flachsten laufende für reines Neon. Wenn daher der Druck eines Gasgemisches bekannt ist (z. B. x), kann aus der Größe des Auschlags am Manometer (Grenzen: y_1 und y_n) das Verhältnis Neon zu Helium im Gasgemisch erschlossen werden. Zur Auswertung einer Analyse wird man zweckmäßig für den vorhandenen Gasdruck die Größe des Galvanometerausschlags als Funktion der Zusammensetzung des Gasgemisches auftragen; man erhält, wie unsere Versuche ergeben haben, wiederum gerade Linien, wie dies schematisch in Fig. 4 zu sehen ist. Da die Abhängigkeit des Ausschlags von der Zusammensetzung des Gases durch eine Gerade wiedergegeben wird, ist es klar, daß die Messung des Ausschlags bei reinem Helium und bei reinem Neon prinzipiell genügt, und eine Eichung bei den zwischenliegenden Werten der Gaszusammensetzung nur den Wert einer Kontrolle hat.

Man geht bei der Analyse eines unbekannten Helium-Neon-Gemisches demnach in der Weise vor, daß man zunächst das zu untersuchende Gasgemisch in die Kapillare des McLeod-Manometers bringt; das Volumen dieser Kapillare ist vorher — frei von den Fehlern, die durch Schwankungen in der Kapillardepression und Unregelmäßigkeiten des Querschnittes verursacht werden können — mit Hilfe des Hitzdrahtmanometers unter Verwendung von reinem Helium geeicht worden. Nunmehr wird dieses gemessene Volumen des zu prüfenden Gases auf die — dem Volumen nach bekannte — Hitzdrahtapparatur verteilt und der Galvanometerausschlag abgelesen. Für den rechnerisch ermittelten Druck (x), bei dem diese Messung erfolgt ist, werden aus der Fig. 3 die Werte (y) zur Konstruktion einer Geraden nach Fig. 4 entnommen. Es ist bereits erwähnt worden, daß infolge des geradlinigen Verlaufes der Kurve in Fig. 4 die Kenntnis des Galvanometerausschlags, der durch reines Helium und reines Neon bei dem bestimmten Druck hervorgerufen wird, zur Konstruktion der Geraden genügt. Aus dieser Geraden kann nun unmittelbar die prozentuale Zusammensetzung des zu untersuchenden Gases (x) als Funktion des gefundenen Galvanometerausschlags (y) abgelesen werden.

Da bei den uns beschäftigenden Problemen Gasmengen zur Untersuchung kamen, welche zwischen 10^{-3} und 10^{-5} ccm schwankten, war das rechts in der Apparatur ersichtliche McLeod-Manometer so eingerichtet, daß vier verschiedene aliquote Teile der gesamten

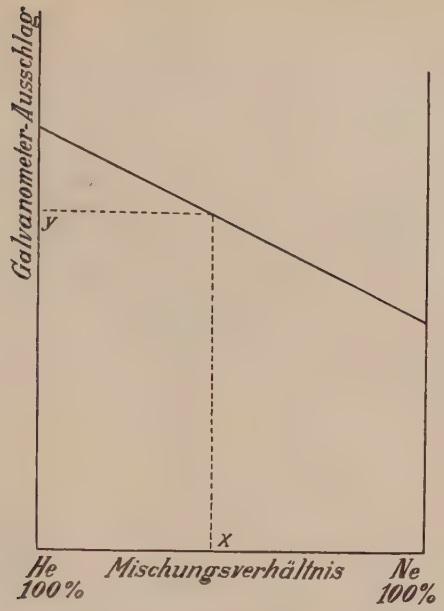


Fig. 4.

Abhängigkeit des Galvanometer-Ausschlages von dem Mischungsverhältnis Helium-Neon bei konstantem Druck.

Gasmenge zur Untersuchung in das Manometer gelassen werden konnten. Durch diese verschiedenartige Wahl des zur Messung gelangenden Bruchteiles konnte immer der günstigste Meßbereich für die Hitzdrahtanordnung gewählt werden. Es sei hervorgehoben, daß nur folgende Volumina der Apparatur (Abb. 2) genau ausgemessen sein müssen:

1. Die Eichungspipette,
2. die McLeod-Pipette,
3. die zur Unterteilung benutzten Volumina im McLeodManometer.

Das Volumen des mittleren Teiles der Apparatur muß dagegen nicht genau bekannt sein, da dieser Wert bei der Eichung und bei der Messung vorkommt und dementsprechend herausfällt. Nur zur Kenntnis des im Hitzdrahtmanometer herrschenden Gasdruckes muß neben dem Volumen des abgemessenen Gases auch das Volumen des mittleren Teiles der Apparatur bekannt sein.

Da das Verfahren zur Voraussetzung hat, daß ein bestimmtes

Gasvolumen zunächst volumetrisch abgemessen wird, ist der Anwendungsbereich dieser Methode beschränkt durch die Grenze, bis zu der herab Gase im McLeod-Manometer gemessen werden können; das heißt, das Verfahren ist anwendbar auf Gasmengen von etwa 10^{-5} ccm aufwärts. Es seien hier ein paar Zahlen angegeben, welche die Empfindlichkeit der Methode zu beurteilen gestatten.

Tabelle 1.

Gasdruck in mm Hg	Galvanometerausschlag in mm Neon	Helium
$5{,}5 \cdot 10^{-7}$	14,0	18,5
$7{,}1 \cdot 10^{-7}$	22,0	25,5
$1{,}16 \cdot 10^{-6}$	36,0	43,0
$3{,}92 \cdot 10^{-6}$	106,5	149,0
$5{,}40 \cdot 10^{-6}$	146,0	202,5
$6{,}16 \cdot 10^{-6}$	167,0	227,5
$11{,}06 \cdot 10^{-6}$	306,0	413,6

Tabelle 1 gibt die Manometerausschläge bei Drucken von 5.5×10^{-7} mm bis $11{,}06 \times 10^{-6}$ mm, und zwar sowohl für Neon wie für Helium; letztere Werte sind aus der für Helium ermittelten Kurve für die bei Neon beobachteten Drucke interpoliert. Messungen dieser Art sind es gewesen, aus denen der Charakter der in Fig. 3 wiedergegebenen Kurven erschlossen worden ist.

Tabelle 2.

(Druck $6{,}16 \cdot 10^{-6}$ mm Hg)

% Helium	Galvanometerausschlag in mm
0,0	167,0
19,6	180,0
46,4	195,0
71,6	211,5
100,0	227,5

Tabelle 2 gibt in entsprechender Weise ein Beispiel für jene Messungen bei konstantem Druck, die den Kurven nach Fig. 4 zugrunde liegen. Es hat sich gezeigt, daß noch bei einem Druck von nur $6 \cdot 10^{-6}$ mm Hg die Zusammensetzung von Helium-Neon-Gemischen mit einer Genauigkeit von 2% bestimmt werden kann.

Zur Kenntnis der mikro-elektrolytischen Kupferbestimmung in organischen Substanzen.

Von **E. Philippi** und **F. Hernler.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 15. April 1930.)

Die mikroanalytische Kupferbestimmung auf elektrolytischem Wege wurde von FRITZ PREGL zur Bestimmung des Kupfergehaltes in Gemüsekonserven ausgearbeitet. Sie dürfte wohl im übrigen vom Organiker selten gebraucht werden. Anläßlich einer Untersuchung über das Hämocyanin, das ist der Blutfarbstoff von zahlreichen Wirbellosen, die wir gemeinsam durchführen, wurden wir vor die Frage gestellt, wie weit man dabei mit den Substanzmengen heruntergehen könne, ohne die Genauigkeit der Resultate in Frage zu stellen. Zu diesem Zwecke untersuchten wir, wie weit sich zuverläßliche Kupferwerte nach der mikroelektrolytischen Methode bei einer makroanalytisch eingestellten Kupfersulfatlösung reproduzieren ließen. Das uns einigermaßen überraschende Resultat war, daß die Werte genauer wurden, wenn wir Kupfermengen unter 1 mg anwandten. Über unsere diesbezüglichen Resultate orientiert folgende kleine Tabelle:

Angew. Cu-Menge in mg	Gef. Cu-Menge in mg	△ in mg
2,000	1,971	—0,029
1,000	0,987	—0,013
0,400	0,401	+0,001
Blindversuch	—	—0,006
0,200	0,205	+0,005
0,100	0,105	+0,005

Auf Grund dieser Ergebnisse wählten wir nunmehr bei unserem Hämocyanin, das im Durchschnitt 0,25% Cu enthält, derartige Ein-

waagen, daß wir einige Zehntelmilligramm Kupfer erwarten konnten, also ungefähr 100 mg.

Die Veraschung wurde zunächst nach PREGL durch wiederholtes, abwechselndes Abrauchen mit Schwefelsäure und Salpetersäure durchgeführt, eine Operation, die aber bis zur vollständigen Zerstörung der organischen Substanz 10- bis 12mal wiederholt werden mußte. Rascher kamen wir zum Ziele, wenn wir die in ein Kjeldahlkölbchen (Länge zirka 12 cm, Halsdurchmesser 13 mm, Birnendurchmesser 30 mm) eingewogene Substanz mit wenig konzentrierter Schwefelsäure über freier Flamme erwärmten und in die heiße, schwarz gefärbte Flüssigkeit unter Umschwenken Perhydrol zutropfen ließen, bis Entfärbung eintrat. Nun wurde nach PREGL unter Aufblasen eines filtrierten Luftstromes über freier Flamme abgeraucht, bei eventueller Dunkelfärbung nochmals Perhydrol zugetropft und zur Trockene gebracht. Nach ein- bis zweimaligem Wiederholen, wobei manchmal zwischendurch auch mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht wurde, war die Zerstörung der organischen Substanz restlos erreicht.

Die Elektrolyse selbst führten wir nach der Vorschrift von PREGL durch.

Die kristallisierten Oxyhämocyaninproben (aus Helix pomatia) verdanken wir der Güte von Prof. CHARLES DHÉRÉ (Freiburg, Schweiz). Sie wurden von verschiedenen Experimentatoren zu verschiedenen Zeiten nach wechselnden Methoden hergestellt. Von ihrer absoluten Freiheit von fremder Asche überzeugten wir uns durch eigene Versuche. Die unten stehende kleine Tabelle unserer Resultate spricht nicht nur für die Reinheit des Materials, sondern sie zeigt auch, daß die mikroelektrolytische Kupferbestimmung nach PREGL wohl zu den leistungsfähigsten Mikromethoden gehört, was Kleinheit der Substanzmenge und Zeitdauer, wie auch Genauigkeit der Resultate anlangt.

Probe	Einwaage in mg	Gef. Menge Cu in mg	Gef. % Cu
I	104,947	0,251	0,239
I	203,050	0,466	0,230
II	127,447	0,283	0,222
II	102,034	0,229	0,224
III	107,291	0,267	0,249
IV	110,218	0,249	0,226

Some New Applications of Urotropin, Ammonia and Hydrazine as Micro-chemical Reagents.

By **Priyadaranjan Rây** and **Pulin Bihari Sarkar.**

University College of Science, Calcutta (India).

(Eingelangt am 14. April 1930.)

The formation of complex or molecular compounds is being widely utilized as means for micro-chemical identification of elements. As is well-known most of these complex or molecular compounds are characterised by well-developed crystal patterns. This can in no small measure be attributed to the nature of the compounds themselves. The crystal-unit of even a simple compound may be favourably compared with the structure of a complex molecule, the constitutent building stones of the unit being arranged in a definite geometrical pattern round one another. This geometrical relationship being one of the prominent factors governing the formation of complex molecular compounds it can reasonably be expected that they would give rise to crystals of highly developed and distinctive character — a property most suitable for micro-chemical identification. This resemblance between the crystal-unit of a simple compound and the structure of a molecular compound may also be regarded as the effect of the close similarity between the forces holding together the building stones of the crystal unit of a simple molecule and the individual members of a molecular compound.

In the present paper some new micro-chemical tests based on the formation of molecular compounds with urotropin, ammonia and hydrazine are described. Some of these may be profitably

utilized as characteristic tests for the elements in question and the others will be of no small help in individual identification.

Hexamethylene-tetramine has been used by several investigators as a micro-chemical reagent as it readily forms a large number of well-crystalline molecular compounds of a low order of solubility with various simple and complex metallic salts and acids. VIVARIO and WAGENAAR[1]) and to a limited extent, as well as COLE[2]) have described a number of micro-chemical tests with urotropin for the elements Pt, Ir, Pd, Au, Os, Sb, Bi, Mo, W, Sn, Y, Er, Be, Zr, V, Th, Ag, Hg, and with less satisfactory results for Ca, Mg, Fe and Mn. A critical discussion of these works has already been made by MARTINI[3]). So we refrain from making any further observations on the same.

MARTINI (loc. cit.) himself has described certain tests with Urotropin sulfate and urotropin for the elements like Co, Cu, Zn, Fe, V, Mo and In. He employed NH_4SCN and Urotropin sulfate for Co, Cu, Zn, Fe and V and NH_4SCN and Urotropin only in presence of nitric acid for Mo and In. He has suggested that Co, Cu and Zn in these cases form complex compounds with Urotropin of the general formula

$$\left[\begin{matrix} SCN \\ M^{II}(SO_4)_2 \\ C_6H_{12}N_4 \end{matrix}\right].$$

Such a composition is extremely improbable even from theoretical considerations as five negative units of affinity of two sulfate and one thicyanate radicals can under no circumstances be satisfied by a bivalent metallic atom. Even if we assume that the urotropin molecule acts as a monovalent base the difficulty is not eliminated. Not only this but we have also found that if sulfuric acid be replaced by any other acid like HCl the same compounds with properties as described by MARTINI are obtained. As a matter of fact, the compounds are simply double or complex thiocyanates of which the cobalt and copper compounds of the

[1]) VIVARIO and WAGENAAR, Pharmac. Weekbl., **54**, 157 (1917); Ztschr. f. analyt. Chem., **58**, 228 (1919), and **67**, 298 (1925).

[2]) COLE, Philippine Journ. of Science, **22**, 631—37 (1923).

[3]) MARTINI, Mikrochemie, **VI**, 28 (1928).

composition $M(SCN)_2$, $2C_6H_{12}N_4$, HSCN have already been described by CALZOLARI[4]). We have further found that similar compounds are also formed by Mn, Zn, and Cd; the properties of the zinc compound are identical with those described by MARTINI. Even without the addition of any acid, Urotropin forms beautifully crystalline compounds with the thiocyanates of ferrous iron, cobalt, nickel, manganese and cadmium of the composition $M^{II}(SCN)_2$, $2\,C_6H_{12}N_4$, $4\,H_2O$ (BARBIERI and CALZOLARI[5]). The crystalline properties of these compounds which are all birefringent and are isomorphous have been studied by EDOARDO BILLOWS[6]). We have found that these latter compounds are more suitable for micro-chemical purpose than the previous acid-compounds as very careful adjustement of the acid concentration and the quantity of ammonium thiocyanate accompanied by frequent scratching is necessary in inducing the crystal formation. Though as a rule however, the acid-compounds are much less soluble than the simple molecular compounds of Urotropin and the metallic thiocyanates. As an illustration the crystalline form of the cobalt thiocyanates-urotropine-compound is shown in the table.

The iron and Vanadium compounds described by MARTINI also appear to be double or complex thiocyanates corresponding to the Cobalt, copper and Zinc compounds and in these cases also sulfuric acid can conveniently be replaced by hydrochloric acid.

KORENMAN[7]) has also described a number of micro-chemical tests with Urotropin for the heavy metals like Ag, Pb, Hg^{II}, Hg^{I}, Cd, Bi, Sb, Cu and Sn. He, further, found that by the addition of KY, KBr, or NH_4SCN, the sensitiveness of the reaction in some cases can be considerably enhanced. But as most of these reactions have already been described by VIVARIO and WAGENAAR as well as by COLE it is necessary here to make any more than a bare mention of the same. In the present paper we have, however, described a certain entirely new micro-chemical tests with Urotropin for the elements Mg, Ca and Li using the complex ferro-, ferricyanide,

[4]) CALZOLARI, Ber., **43**, 2217 (1910).

[5]) BARBIERI and CALZOLARI, Atti R. Accad. Lincei, **V**, 20, i, 119—125 (1911).

[6]) EDOARDO BILLOWS, Riv. Min. Cryst. Ital., **39**, 3—20 (1909).

[7]) KORENMAN, Pharm. Zentr., **70**, 709—14 (1929).

nitroprusside and thiosulfato-cobalti-penta-cyanide of these metals. The reactions are highly sensitive and the compounds formed in presence of excess of urotropin are almost insoluble and in some cases the crystals formed are exceptionally beautiful. The compounds formed may be regarded as associated complex of the second order. The exact composition and nature of these compounds could not be studied in details at present.

Another entirely new test for Mo with Urotropin in presence of sulfuric acid has also been described. Further a number of micro-chemical tests with urotropin for Mg, Mn, Co, Ni and Ag in presence of sodium dithionate have been studied. Of these Mg, Mn, Co and Ni compounds which are isomorphous have been described by CALZOLARI[8]). The silver compound has not yet been described in the literature. These compounds are all very sparingly soluble in presence of Urotropin and hence serve as useful means for micro-chemical identification. Along with this is described a micro-chemical test for Hg with Urotropin which depends upon the formation of compound of mercuri-iodic acid with latter. This compound has already been described by as RÂY and SARKAR[9]).

A beautiful micro-chemical test for Cu depending on the formation of fine blue needles of ammoniacal cupric thiocyanate is described.

Finally, two more test for Zn and Cd with NH_4SCN and N_2H_4 have been added.

Magnesium.

1. With $K_3Fe(Cy)_6$ and Urotropin: Into a drop of urotropin solution containing about 15 per cent urotropin placed on an object glass, a tiny droplet of a magnesium salt solution (1 : 100) at the end of a small platinum loop introduced. Then a minute drop of a dilute $K_3Fe(Cy)_6$ solution also at the end of a platinum loop was brought into contact with the mixed solution. A yellow precipitate at once formed which under the microscope showed as then transparent yellow plates clustered together in

[8]) CALZOLARI, Atti, R. Accad. Lincei, V, 22, i, 787—792.
[9]) RÂY and SARKAR, J. C. S., 390 (1921).

different planes. Examined under the crossed nicols the crystals exhibited oblique extinction.

The minimum quantity of magnesium that can be definitely recognised by this means has been found to be 0,0005 μg. Mg (Erfassungsgrenze). If the magnesium solution be extremely dilute a comparison should be made side by side with the blank reagents. Large quantities of calcium salts, however, interfere with the test due to the formation of corresponding calcium compound, which, however, crystallises in stout prismatic needles. Ba, Sr and Li do not interfere as they give only octahedral crystals. The form of the crystals is shown in Fig. 1 of the table.

2. With K_4FeCy_6 and urotropin: As before, a drop of the urotropin solution (1 : 6) was placed on an object glass and a platinum loop dipped into a dilute solution (1 : 100) of a magnesium salt was then brought into contact with the urotropin solution. Then a tiny crystal of a finely powdered K_4FeCy_6 at the end of a platinum wire was placed at the edge of the drop on the object glass. The cream-colored precipitate which formed at once showed under the microscope a large number of octahedral crystals which readily lost their sharp contours and edges and degenerated into circular and elliptical shapes (Fig. 2). The limit of sensitivity (Erfassungsgrenze) of the reaction has been found to correspond to 0,002 μg. Magnesium. Large quantities of calcium salts, if present, will interfere with the test due to the formation of the corresponding calcium compound; the quadratic plates of calcium potassium ferrocyanide can easily be distinguished if formed and they never appear in the presence of an excess of urotropin. It can be conducted in the presence of Ba and Sr which only give quadratic plates with K_4FeCy_6. Lithium, too, if not in large quantities does not interfere as it forms only stars and bushels of needles. The formation of magnesium ferrocyanide crystals (FEIGL)[10]) do not interfere.

3. With Sodium nitroprusside and urotropin: The procedure for this test was identical with that adopted in the previous case with K_4FeCy_6. The light rose-red precipitate obtained showed a large number of crystals in stars, crosses and stout rectangular prisms with pointed ends under the microscope

[10]) FEIGL, Mikrochemie, **II**, 86 (1924).

(Fig. 3). They were found to be optically isotropic when examined under the crossed nicol and hence belong to the regular system. The limit of sensitivity has been determined and corresponds to 0.008 μg. Mg. The test should not be relied upon in presence of Ca which also gives similar crystals. Reagents alone also give similar crystals, at the edges of the drop when the latter is nearly dried up (RÂY and SARKAR, loc. cit.). Crystals formed by the reagents alone are, however, extremely soluble and can be distinguished without much difficulty from those formed with magnesium salts.

4. With potassium thiosulfato-cobalti-pentacyanide, and urotropin: The preparation and properties of the reagent, potassium thiosulfato-pentacyano-cobaltiate

$$K_4\left[Co\begin{matrix}S_2O_3\\(CN)_5\end{matrix}\right]$$

have been described by one of us (RÂY)[11]). This micro-chemical test for magnesium was conducted exactly in the same way as with the two previous reagents under (2) and (3). The yellow precipitate formed at once showed a large number of short bushels of needles under the microscope and when examined under the polarised light were found to be optically isotropic. The limit of sensitivity (Erfassungsgrenze) corresponds to 0.008 μg. Mg. The test can be conducted in presence of Ba, Sr, Li and Ca, though the last named metal also gives certain crystals which, however being of a different shape can be easily eliminated.

5. With dithionate and urotropin: A drop of sodium dithionate solution (1 : 20) was placed on an object glass and a platinum loop after being dipped in a magnesium salt solution (1 : 100) was plunged into the above drop. This was then touched with a tiny crystal of urotropin at the end of a platinum wire. The white precipitate obtained when examined under the microscope showed a large number of colorless, transparent prismatic plates (Fig. 5). When examined under crossed nicols they were found to give an oblique extinction. The limit of sensitivity corresponds to 0.004 μg. Mg. The composition of the compound is given by the formula $MgS_2O_6 \cdot 2(CH_2)_6N_4$.

[11]) RÂY, Journ. Ind. Chem. Soc., vol. 5, 325 (1927).

$6H_2O$ (CALZOLARI, loc. cit.). The test should not be conducted in presence of Ca which also gives similar crystals though the latter are very soluble. Co, Ni and Mn also give similar crystals as described below.

Of the five tests for magnesium described above which are of extreme sensitive character note I, 2 and 4 can be conveniently employed as distinctive tests for the element either alone or in combination, if necessary. The ferricyanide-urotropin test seems to exceed all the known micro-chemical tests for magnesium in its sensitivity.

Calcium.

With K_3FeCy_6 and urotropin: The same technique was followed as under the corresponding magnesium reaction. The yellow precipitate which appeared at once when examined under the microscope was found to consist of a large number of thick beautiful yellow prismatic needles (Fig. 6). They exhibit oblique extinction under the crossed nicols. The sensitivity (Erfassungsgrenze) was found to correspond to 0,008 μg. Ca. If the solution of calcium be very dilute nearing the limit stated, it should be compared with the blank reagents. Calcium gives crystalline precipitate also with potassium thiosulfato-cobalti-penta-cyanide and urotropin, the crystals resembling the magnesium-ferricyanide-urotropin compounds in appearance. With sodium nitroprusside and urotropin also it gives a crystalline precipitate similar to the corresponding magnesium compound. But they do not possess any special advantage from micro-chemical standpoint and we refrain from giving any detailed account of them.

Lithium.

1. With K_3FeCy_6 and Urotropin: The method of procedure was exactly similar to that employed for the corresponding calcium and magnesium tests. The yellow precipitate formed examined under the microscope appeared to consist of large yellow beautiful octahedral crystals (Fig. 7).

The sensitivity-limit corresponds to 0,065 μg. Li.

Reagents alone also give octahedral crystals (RÂY and SARKAR loc. cit.) when the solution becomes saturated. Hence

when testing for Li in very dilute solution a comparison should always be made with the blank reagents. Ba and Sr also give similar crystals and hence they should be previously removed if present.

2. With K_4FeCy_6 and Urotropin: The method of procedure was identical with that for the corresponding magnesium test. The cream-colored precipitate under the microscope showed a large number of needles and bushels of needles which were found to be optically isotropic when examined in polarised light (Fig. 8). The sensitivity-limit corresponds to 0,065 μg. Li.

Molybdenum.

To a drop of N or N/2 sulfuric acid placed on the middle of an object glass, is added a minute amount of ammonium molybdate solution containing 1 per cent Mo, by means of a platinum loop. The drop is then touched with a tiny crystal of urotropin at the end of a platinum wire. The white precipitate which formed immediately showed a large number of transparent long beautiful needles under the microscope and gave oblique extinction under crossed nicols (Fig. 9). The sensitivity-limit corresponds to 0,065 μg. Mo. The substance seems to be a compound of molybdisulfuric acid with urotropin whose exact composition has not yet been determined.

Silver.

The procedure is identical with that for the corresponding magnesium test described before (No. 5). The white precipitate which formed at once showed under the microscope a large number of rectangular plates readily clustering together into flowery figures (Fig. 10). When examined with polarised light they were found to be feebly birefringent and to give oblique extinction. The sensitivity-limit was found to correspond to 0,065 μg. of Ag. The exact composition of the compound formed is not determined for the present.

Manganese.

With Sodium dithionate and Urotropin: The technique is the same as with silver. The sensitiviy-limit amounts

to 0,02 μg. Mn. The composition of the crystals is identical with that of the corresponding magnesium compound already described. They appear to consist of transparent prisms with oblique extinction (Fig. 11).

Nickel.

With Sodium dithionate and urotropin: The technique is the same as for manganese and the form of the light green crystals and their composition are also similar (Fig. 12).

The sensitivity-limit corresponds to 0,15 μg. Ni.

Cobalt.

1. With sodium dithionate and urotropin: The technique is the same as with Ni and Mn. The form of the light red crystals and the composition of the compound are also similar to those of Ni and Mn. The sensitivity-limit corresponds to 0,02 μg. Co (Fig. 13).

2. With ammonium thiocyanate and urotropin: A saturated solution of urotropin was mixed with an equal volume of a 2 per cent NH_4SCN solution. A drop of this was placed on the middle of an object glass. The drop was then touched with a platinum loop previously dipped into a cobalt solution (1 : 100). A large number of square tablets appeared under the microscope. The properties of the crystals exhibiting oblique extinction under crossed nicol have been already described by EDOARDO BILLOWS (loc. cit.) (Fig. 14). The sensitivity-limit corresponds to 0,15 μg. Co. Identical crystals with similar composition are also given by Ni, Cd and Mn.

Mercury.

Concentraded HCl was mixed with thrice ils volume of KY solution (1 : 20). A drop of this solution was placed on the middle of an object glass. A platinum loop soaked in $HgCl_2$ solution (1% Hg) was then dipped into it. The light yellow precipitate which formed at once appeared under the microscope to consist of a large number of prismatic crystals which showed weak birefringence under crossed nicol (Fig. 15). The sensitivity-limit corresponds to 0,035 μg. Hg. The composition of the crystals

which has been already described by us (RÂY and SARKAR, loc. cit.) is $2HHgJ_3$, $3C_6H_{12}N_4$. COLE has also described a test for mercury with KY and urotropin in neutral solution (loc. cit.).

Copper.

With NH_4SCN and Ammonia. Into a drop of NH_4SCN solution (1 : 20) placed on an object glass, a platinum loop previously soaked in a copper solution (1% Cu) was dipped. The object glass was then inverted over the mouth of a bottle containing liquor ammonia so that the drop was saturated with ammonia. The latter was then examined under the microscope. A large number of long beautiful blue needles appeared shortly (Fig. 16). They were found to exhibit parallel extinction and belonged to the rhombic system.

The composition of the compound is given by the formula $Cu(SCN)_2$, $2NH_3$ (GROSSMANN[12]).

The sensitivity-limit corresponds to 0,065 μg. Cu.

Zinc.

With NH_4SCN and Hydrazine: Equal volumes of NH_4SCN solution (1 : 20) and hydrazine hydrate solution (1 : 25) were mixed together. Into a drop of this solution on the object glass, a platinum loop previously dipped into a zinc solution (1% Zn) was introduced. A white precipitate appeared which under the microscope showed a large number of characteristic colorless crystals (Fig. 17). They were found to exhibit oblique extinction when examined in the polarised light. The sensitivity-limit corresponds to 0,15 μg. Zn.

The composition of the substance has already been described by us (RÂY and SARKAR)[13]) and is $Zn(SCN)_2$, $2N_2H_4$.

Cadmium.

With the same technique as under Zn, the same type of crystals of similar composition was obtained. (RÂY and SARKAR, loc. cit.) (Fig. 18). The sensitivity-limit for Cd is 0,065 μg.

[12]) GROSSMANN, Anorg. Chem., 58, 269 (1908).

[13]) RÂY and SARKAR, J. C. S., 321 (1920).

Priyadaranjan Rây and **Pulin Bihari Sarkar,** Some New Applications of Urotropin, Ammonia and Hydrazine as Microchemical Reagents.

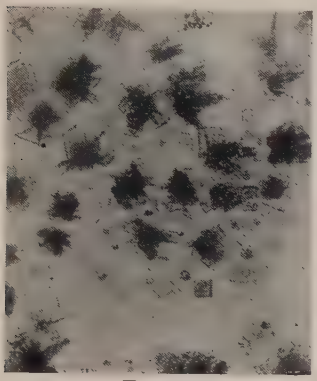


Fig. 1.

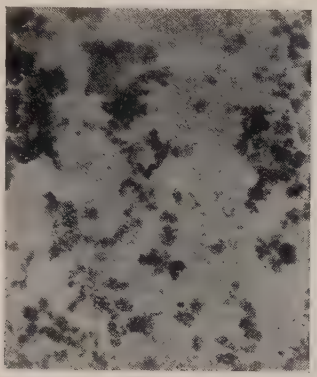


Fig. 4.

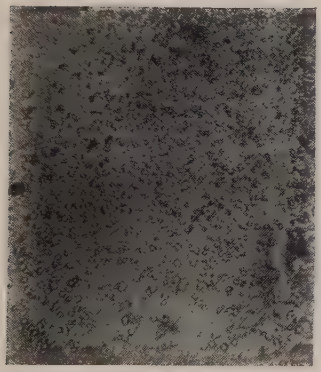


Fig. 2.

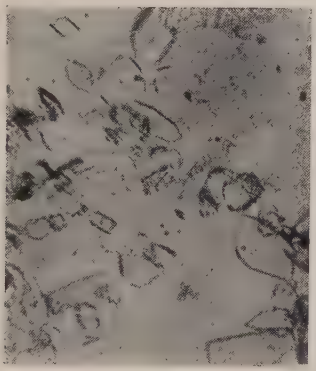


Fig. 5.

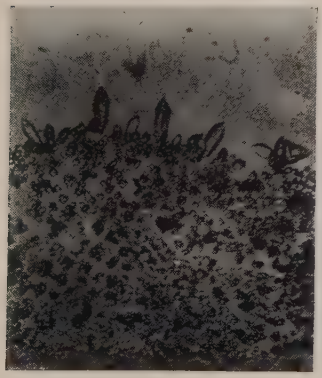


Fig. 3.

Fig. 6.

Verlag von **Emil Haim & Co.,** Wien und Leipzig

Priyadaranjan Rây and **Pulin Bihari Sarkar,** Some New Applications of Urotropin, Ammonia and Hydrazine as Microchemical Reagents.

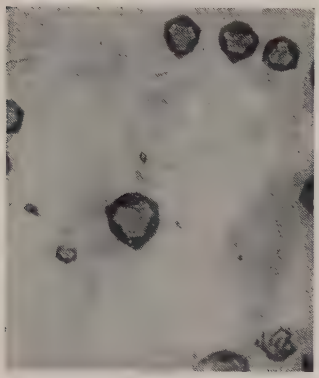


Fig. 7.

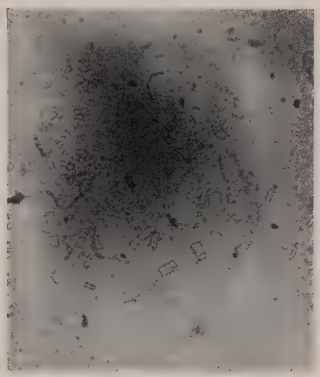


Fig. 10.

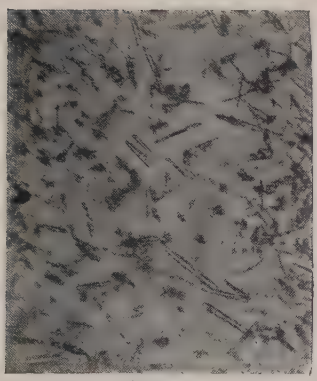


Fig. 8.

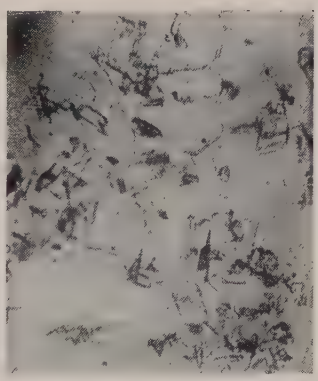


Fig. 11.

Fig. 9.

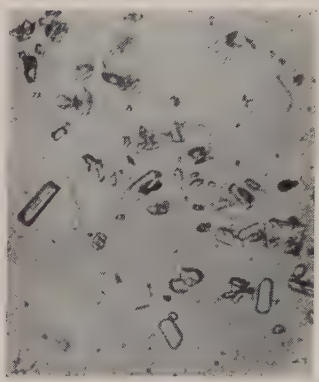


Fig. 12.

Verlag von **Emil Haim & Co.,** Wien und Leipzig

Priyadaranjan Rây and **Pulin Bihari Sarkar**, Some New Applications of Urotropin, Ammonia and Hydrazine as Microchemical Reagents.

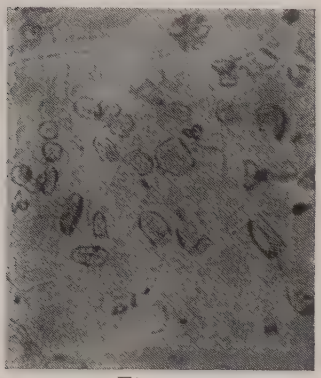


Fig. 13.

Fig. 16.

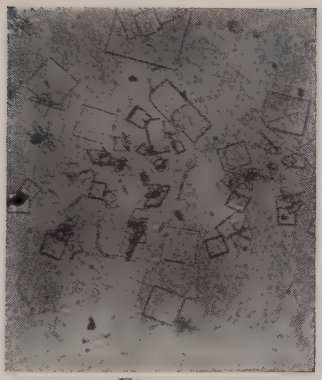


Fig. 14.

Fig. 17.

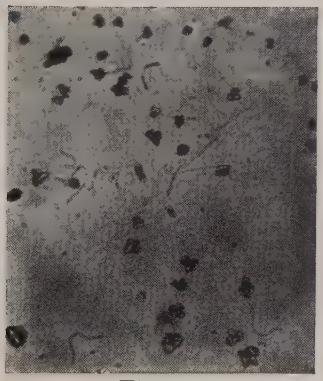


Fig. 15.

Fig. 18.

Verlag von **Emil Haim & Co.**, Wien und Leipzig

In conclusion a table showing the sensitivity-limit of all the reactions here described is given below:

Name of the Element:	Reagents	Sensitivity-limit	Fig. No. in the plate:
Magnesium . .	$K_3FeCy_6 + (CH_2)_6N_4$	0,0005 μg.	1
Magnesium . .	$K_4FeCy_6 + (CH_2)_6N_4$	0,002 μg.	2
Magnesium . .	$Na_2FeCy_5(NO) + (CH_2)_6N_4$	0,008 μg.	3
Magnesium . .	$K_4Co(S_2O_3)Cy_5 + (CH_2)_6N_4$	0,008 μg.	4
Magnesium . .	$Na_2S_2O_6 + (CH_2)_6N_4$	0,004 μg.	5
Calcium	$K_3FeCy_6 + (CH_2)_6N_4$	0,008 μg.	6
Lithium	$K_3FeCy_6 + (CH_2)_6N_4$	0,065 μg.	7
Lithium	$K_4FeCy_6 + (CH_2)_6N_4$	0,065 μg.	8
Molybdenum . .	$H_2SO_4 + (CH_2)_6N_4$	0,065 μg.	9
Silver	$Na_2S_2O_6 + (CH_2)_6N_4$	0,065 μg.	10
Manganese . . .	$Na_2S_2O_6 + (CH_2)_6N_4$	0,02 μg.	11
Nickel	$Na_2S_2O_6 + (CH_2)_6N_4$	0,15 μg.	12
Cobalt	$Na_2S_2O_6 + (CH_2)_6N_4$	0,02 μg.	13
Cobalt	$NH_4SCN + (CH_2)_6N_4$	0,15 μg.	14
Mercury	$HI + (CH_2)_6N_4$	0,035 μg.	15
Copper	$NH_4SCN + NH_3$	0,065 μg.	16
Zinc	$NH_4SCN + N_2H_4$	0,15 μg.	17
Cadmium . . .	$NH_4SCN + N_2H_4$	0,065 μg.	18

Perjodate als charakteristische Kristallformen.

Von **L. Rosenthaler.**

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

(Eingelangt am 18. März 1930.)

An anderer Stelle habe ich bereits darauf hingewiesen, daß es für den Nachweis von Alkaloiden durch charakteristische Kristallfällungen wünschenswert ist, eine größere Zahl von Fällungsmitteln zu besitzen[1]). „Je größer die Zahl der charakteristischen Fällungen ist, die man mit einem Alkaloid erzielen kann, desto größer ist die Sicherheit des Nachweises." Da zu diesen Reaktionen nur sehr geringe Mengen von Alkaloiden erforderlich sind, so besteht in der Regel kein Hindernis, eine größere Zahl von Fällungsreaktionen auszuführen. Diese Gesichtspunkte rechtfertigen es, immer wieder nach neuen Stoffen zu suchen, die zu dem genannten Zweck anwendbar sein könnten. Da es nun schon seit längerer Zeit bekannt ist, daß sowohl Perchlorsäure[2]) als Jodsäure[3]) als mikrochemische Alkaloidreagentien verwendet werden können, so war es von vornherein nicht unwahrscheinlich, daß sich auch unter den Alkaloidperjodaten solche mit charakteristischen und analytisch brauchbaren Kristallformen finden würden. Dies ist auch, wie im folgenden gezeigt wird, der Fall, obgleich die Zahl

[1]) L. Rosenthaler, Reineckes Salz als mikrochemisches Alkaloid-Reagens. Arch. d. Pharmazie, **265**, 319 (1929).

[2]) G. Denigès, Nouvelle réaction de la cocaïne, applicable à sa recherche microcristalline, Bull. de Pharm. de Bordeaux, **52**, 385 (1912); V. Cordier, Überchlorsäure als mikrochemisches Reagens, Monatsh. f. Chem., **43**, 525 (1923); L. Rosenthaler, Alkaloidfällungen mit Natriumperchlorat, Schweiz. Apoth.-Ztg., **61**, 124 (1923).

[3]) L. Rosenthaler, Jodsäure als mikrochemisches Reagens zum Nachweis organischer Basen. Schweiz. Apoth.-Ztg., **59**, 477 (1921).

der Alkaloide, die durch die Kristallform ihrer Perjodate nachgewiesen werden können, verhältnismäßig klein ist. Dies ist übrigens in analytischer Hinsicht nur von Vorteil, da die Bedeutung der Reaktion in denjenigen Fällen, in denen charakteristische Kristallformen entstehen, um so größer ist.

Die Reaktion wurde in der Regel so ausgeführt, daß ein Körnchen Kaliumperjodat zu der Lösung von ein wenig Alkaloidsalz in einem Mikrotropfen Wasser oder zu der Lösung des freien Alkaloids in 0,01-n-Salzsäure hinzugefügt wurde. Wie mit so vielen anderen Reagentien, so entstehen auch hier vor den Endformen meistens Vorformen, die wohl immer zuerst amorph sind.

Unter den an einer großen Zahl von Alkaloiden beobachteten Erscheinungen sind folgende erwähnenswert:

Arekolin. Es bilden sich sofort nach Zusatz des Reagens Kriställchen, die auch bei längerer Ausdehnung der Beobachtung verhältnismäßig klein bleiben. Die zu beobachtenden Formen (Ab-

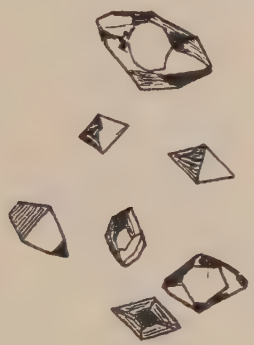


Abb. 1.

bildung 1) sind vorzugsweise Bipyramiden, oft in Kombination mit Prismenflächen. Seltener treten Prismen auf.

Ähnliche Formen sind auch bei mehreren anderen Alkaloiden teilweise neben anderen Formen beobachtet worden. Ich habe deshalb zunächst vermutet, daß sie irgendeiner Verunreinigung ihre Entstehung verdanken. Jedenfalls ist die Reaktion zum Nachweis des Arekolins nur mit Vorsicht und nicht als einzige zu benützen.

Berberin. Auf eine Vorstufe von Körnchen folgen alsbald gelbe Stäbchen (Abb. 2), die zum Teil beträchtliche Größe er-

langen und teils isoliert bleiben, teils zu Kreuzen, Sternen und dergleichen zusammentreten.

Abb. 2.

Cinchonin. Die sich zunächst bildenden Körnchen gehen rasch in Kugeln über, die sich unter dem Polarisationsmikroskop als Sphärokristalle erweisen. Ein Teil der Sphärokristalle verändert sich dann aber noch zu deutlichen kristallinischen Gebilden, die zum Teil Drusen darstellen, zum Teil Formen, wie sie die Abb. 3 zeigt.

Abb. 3.

Bei Chinin, Chinidin, Cinchonidin habe ich nur amorphe Niederschläge beobachtet, ebenso bei den künstlichen Derivaten Eucupin, Optochin und Vuzin.

Eucodal. Ohne vorheriges Auftreten amorpher Vorformen bilden sich allmählich Kristalle, deren Formen große Mannigfaltigkeit aufweisen (Abb. 4).

Im einfachsten Fall sind es einfache Prismen, die zwischen gekreuzten Nikols meist lebhaft polarisieren und meist schiefe Auslöschung zeigen. Die Prismen vereinigen sich zum Teil zu wenig- oder vielgliedrigen Sternen. Manche der Prismen sind an den Enden

eingekerbt, so daß mehr oder minder scherenartige Formen entstehen. An den Rändern sind die Kristalle manchmal gesägt.

Abb. 4.

Heroin. Aus den zunächst gebildeten Körnchen entstehen allmählich Kristalle, zumeist Prismen mit lebhafter Polarisation und gerader Auslöschung (Abb. 5).

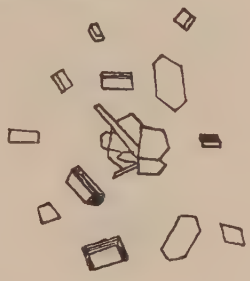


Abb. 5.

Dionin. Aus den zunächst auch hier entstehenden Körnchen entwickeln sich rasch Kristalle, vorwiegend Doppelpyramiden, seltener Dreieckformen (Abb. 6).

Abb. 6.

Pilocarpin. Erst Körnchen, dann Kristalle, vielfach Bipyramiden und deren Kombinationen, seltener Dreiecke.

Scopolamin. Aus den zunächst gebildeten Körnchen entstehen allmählich Kristalle, von denen große, lebhaft polarisierende und gerade auslöschende Prismen charakteristisch sind (Abb. 7). In einzelnen Präparaten entstanden vorzugsweise Bipyramiden.

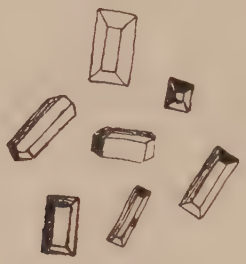


Abb. 7.

In einigen Fällen wirkt das Perjodat als Oxydationsmittel, so daß Färbungen entstehen, wie sie auch mit anderen Oxydationsmitteln auftreten. So tritt mit Apomorphin erst eine violette, dann eine grüne Färbung auf, mit Physostigmin eine purpurrote. Mit Morphin entsteht eine braungelbe Färbung, die aber nicht auf das

Abb. 8.

Freiwerden von Jod zurückzuführen ist, wie dies bei der Einwirkung von Jodsäure eintritt.

Setzt man einen Tropfen Anilin zu 1 ccm 10%iger Lösung von

Perjodsäure (nicht von Perjodat), so bildet sich alsbald eine tiefblaue, später gallertig erstarrende Flüssigkeit.

Die anorganischen Kationen geben mit Perjodat auf dem Objektträger meist amorphe Niederschläge. Eine Ausnahme macht Lithium. Auf Zusatz von Kaliumperjodat zu einer Lösung von Lithiumchlorid entstehen zuerst Körnchen, dann große, aus Prismen bestehende Drusen und verzweigte Kristallbüschel (Abb. 8).

Herrn Apotheker Dr. Kohli, der so freundlich war, die Zeichnungen anzufertigen, danke ich auch an dieser Stelle.

Jodometrisches Verfahren zur Bestimmung geringer Menge Silbers auch in Gegenwart von Chloriden, Bromiden und Cyaniden.

Von **E. Schulek.**

Mitteilung a. d. Königl. Ung. Staatl. Hyg. Institut (Chem. Abteilung). Budapest.

(Eingelangt am 27. Jänner 1930.)

Zur Bestimmung des Silbers sind in der letzten Zeit zwei komplexchemische, maßanalytische Verfahren veröffentlicht worden.

Das eine Verfahren, welches von F. Feigl und I. Tamchyna[1]) herstammt, ist ein alkalimetrisches. Aus neutraler Lösung läßt sich das Silber in Gegenwart von Mercuricyanid durch OH-Ionen quantitativ als Silbercyanid fällen. Wenn man also Methylrot oder Phenolphthalein als Indikator zu der neutralen und mit Mercuricyanid versetzten Silbernitratlösung gibt, so kann der Silbergehalt durch einfache Titration mit 0,1 n Na OH bis zum Umschlagspunkt bestimmt werden. Im Sinne der Gleichungen

$$Hg(CN)_2 + H_2O + OH' \rightarrow \begin{bmatrix} CN & & CN \\ & Hg & \\ H_2O & & OH \end{bmatrix}' \rightarrow CN' - Hg\begin{matrix} \nearrow OH \\ \searrow CN \end{matrix}$$

$$CN' + Ag^{\cdot} = Ag\,CN$$

ist also das Normalgewicht des Silbers sein Atomgewicht. — Es sei noch bemerkt, daß das ausgeschiedene AgCN auch gewogen und somit das Silber auch gravimetrisch bestimmt werden kann.

Harry Baines[2]) bestimmt das Silber auch in Gegenwart von Halogeniden und Cyaniden in der Weise, daß er alles Silber in

[1]) Berichte d. d. Chem. Ges., **62**, 1897 (1929).

[2]) Journ. Chem. Soc. London, 2037 (1929).

einem geringen Überschusse von Kaliumcyanidlösung (13 g KCN + 5 cm³ Ammoniak [35%] in 1000 cm³) auflöst. Nun titriert er in zwei Stufen, und zwar mit 0,1-n-Jodlösung. Zuerst wird im Sinne der Gleichung $KCN + J_2 = KJ + CNJ$ bis zur Opaleszenz titriert, das von Spuren von AgJ herrührt. In der zweiten Stufe wird solange 0,1-n-Jod in Gegenwart von Stärkelösung hinzugeträufelt, bis eine Blaufärbung entstanden ist. Der Gleichung $K[Ag(CN)_2] + 2J_2 = AgJ + KJ + 2CNJ$ entsprechend, ist das Normalgewicht des Silbers der vierte Teil seines Atomgewichtes.

Das in dieser Abhandlung im nachfolgenden beschriebene Verfahren ist auch eine komplexchemische Methode.

Versetzt man eine neutrale Silbersalzlösung tropfenweise mit so viel Kaliumcyanidlösung, daß der anfangs abgeschiedene Niederschlag sich eben auflöst, so erhält man eine Lösung, welche im Sinne der Gleichung: $Ag^{\cdot} + 2CN' = [Ag(CN)_2]'$ Silberdicyanid-Ionen und einen kleinen Überschuß von Cyanid-Ionen enthält. Diese Reaktion läuft auch in Gegenwart von Chloriden, Bromiden und Cyaniden glatt ab.

G. Romijn[3]) war der erste, der die zwischen dem Kaliumcyanid und Formaldehyd in neutraler oder schwach alkalischer Lösung glatt ablaufende Reaktion zur Bestimmung des letzteren analytisch verwertet hat. Er fand, daß bei dieser Reaktion die Kaliumverbindung des Glykolsäurenitrils entsteht. L. Kohn[4]) beschäftigte sich auch mit der erwähnten Reaktion, konnte aber die Bildung der Kaliumverbindung des Glykolsäurenitrils nicht feststellen. Diese Verbindung soll nach ihm nur ein Zwischenprodukt sein, welches in Ammoniak und glykolsaures Kalium zerfällt; das Ammoniak reagiert seinerseits weiter mit dem Formaldehyd. Versuche des Verfassers[5]) zeigten, daß bei Verwendung verdünnter Lösungen, worin das Kaliumcyanid im Überschusse vorhanden war, die Romijn'sche Verbindung entsteht, die nur langsam hydrolysiert. Wenn aber der Formaldehyd im Überschusse vorliegt, so geht die Hydrolyse schnell vonstatten:

---

[3]) Ztschr. f. anal. Chemie, **36**, 18 (1897).
[4]) Monatshefte f. Chemie, **20**, 903 (1899).
[5]) Berichte d. d. Chem. Ges., **58**, 732 (1925).

$$HCHO + K\,CN = HCH\begin{matrix}-CN\\-OK\end{matrix}$$

$$HCH\begin{matrix}-OK\\-CN\end{matrix} + 2\,H_2O = H\cdot CH\cdot OH\cdot COO\,K + H_3N$$

Spätere Versuche haben gezeigt, daß in verdünnten Lösungen das Silbercyanid-Ion mit ein bis zwei Tropfen einer 5%igen Formaldehydlösung nicht merklich reagiert, wogegen aber die im Überschusse vorhandenen ein bis zwei Tropfen einer 2%igen KCN-Lösung in fünf Minuten durch den Formaldehyd vollständig gebunden werden. —Man kann also auf diese Weise zu einer nur Silberdicyanid-Ionen enthaltenden Lösung gelangen, worin der Cyangehalt und somit der Silbergehalt nach einem jodometrischen Verfahren des Verfassers[6]) bestimmt werden kann. Versetzt man nämlich eine solche Lösung zuerst mit Säure und dann mit überschüssigem Bromwasser, so entsteht Bromcyan im Sinne der Gleichung:

$$Ag\,CN + HCN + 2\,Br_2 = Ag\,Br + H\,Br + 2\,CN\cdot Br$$

welches dann nach dem Entfernen des überschüssigen Broms durch Hinzufügen von einigen Kubikzentimetern einer 5%igen Phenollösung in der üblichen Weise jodometrisch gemessen werden kann. Der Gleichung: $CN\cdot Br + 2\,HJ = HCN + H\,Br + J_2$ entsprechend, ist das Normalgewicht des Silbers der vierte Teil seines Atomgewichtes.

Auf Grund der oben angeführten experimentellen Tatsachen gestaltet sich also die Bestimmung des Silbergehaltes einer neutralen Silbersalzlösung wie folgt:

In eine Glasstöpselflasche von 100 cm^3 Inhalt wird die auf ihren Silbergehalt zu prüfende neutrale Lösung genau eingewogen und mit destilliertem Wasser auf etwa 30 cm^3 ergänzt. Eine Einwaage soll etwa 0,25 bis 5 mg Silber entsprechen. Die Silbersalzlösung versetzt man nun tropfenweise aus einer Tropfflasche mit einer 2%igen Kaliumcyanidlösung solange, bis der anfangs gebildete, aus Silbercyanid bestehende Niederschlag sich wieder aufgelöst hat. Falls nur sehr wenig Silber vorliegt, entsteht keine Trübung, und in dem Falle genügen 1 bis 2 Tropfen der KCN-Lösung. Den Überschuß an Kaliumcyanid entfernt man in der

[6]) Ztschr. f. anal. Chemie, **62**, 338 (1923).

Weise, daß man der Flüssigkeit einen oder zwei Tropfen einer genau neutralisierten 5%igen Formaldehydlösung zugibt und fünf Minuten wartet. Diese Zeit ist nämlich vollständig genügend zur Bindung vom KCN. Nun säuert man die Lösung mit 5 cm³ 20%iger Phosphorsäure an und versetzt das vom ausgeschiedenen Silbercyanid getrübte (das Ag CN darf sich nicht zusammenballen) Reaktionsgemisch solange tropfenweise mit gesättigtem Bromwaser, bis es eine ständige gelbe Farbe angenommen hat. Nach zehn Minuten entfernt man den Überschuß an Brom durch Hinzufügen von 2 cm³ 5%iger Phenollösung. Das entstandene Bromcyan wird jodometrisch bestimmt. Man versetzt also die Lösung nach zwei Minuten mit 0,5 g Kaliumjodid, stellt die Flasche ins Dunkle und titriert das ausgeschiedene Jod nach zehn Minuten mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator (1 cm³ 0,01 n Natriumthiosulfatlösung = 0,2697 mg Silber).

Es muß betont werden, daß es unstatthaft ist, die Flaschen nach der Zugabe von KJ dem Lichte ausgesetzt zu lassen, denn das Silberjodid beschleunigt katalytisch die Luftoxydation des Jodwasserstoffes. Dies bestätigen auch eigene Versuche.

Die mit dem Verfahren erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Die Anwesenheit von Chloriden und Bromiden stört das Verfahren nicht. Dies bestätigen die Versuche, welche in Gegenwart von 0,05 g Na Cl und 0,05 g K Br ausgeführt worden sind, deren Resultate auch in der Tabelle I sich befinden.

Das Verfahren wurde in der Praxis auch zur Bestimmung von Silberchlorid, welches als Desinficiens mit kolloidaler Kieselsäure innig vermischt war, mit gutem Erfolge herangezogen. Diese Versuche, welche in der Tabelle II zusammengefaßt sind, wurden folgendermaßen ausgeführt: Die zu untersuchende, etwa 0,50 g betragende Substanz (Pulver oder zu feinem Pulver zerriebene Tabletten) wurde in einem Maßkolben von 50 cm³ Inhalt genau eingewogen, mit 15 Tropfen 2%iger Kaliumcyanidlösung versetzt, bis zur Marke ergänzt und tüchtig durchgeschüttelt. 20 cm³ des klaren Filtrats (nötigenfalls kann das Reaktionsgemisch zentrifugiert werden, um das Filtrieren zu vermeiden) wurden nun auf 30 cm³ ergänzt und mit zwei Tropfen einer 5%igen Formaldehyd-

Tabelle I.

Einwaage 0.0025 n $AgNO_3$-Lös.		Bestimmungen in neutr. Lösung				Bestimmungen in Gegenwart von je 2 cm³ 50% H_2SO_4				Bestimmungen in Gegenwart von je 2 cm³ 50% H_2SO_4 und 0,05 g Na Cl				Bestimmungen in Gegenwart von je 2 cm³ 50% H_2SO_4 und 0,05 g K Br			
		Verbraucht 0,01 n $Na_2S_2O_3$ cm³		Gefunden Ag mg		Verbraucht 0,01 n $Na_2S_2O_3$ cm³		Gefunden Ag mg		Verbraucht 0,01 n $Na_2S_2O_3$ cm³		Gefunden Ag mg		Verbraucht 0,01 n $Na_2S_2O_3$ cm³		Gefunden Ag mg	
cm³	entsprechend mg Ag	Einzeln	M.-Wert	Einzeln	M.-Wert	Einzeln	M.-Wert	Einzeln	M.-Wert	Einzeln	M.-Wert	Einzeln	M.-Wert	Einzeln	M.-Wert	Einzeln	M.-Wert
20	5,394	19,98 20,00 20,01	20,00	5,398 5,394 5,397	5,393	20,06 20,03 20,06	20,05	5,410 5,402 5,410	5,407	20,02	—	5,400	—	19,90	—	5,367	—
10	2,697	10,00 10,02 10,03	10,02	2,697 2,702 2,705	2,702	10,05 10,00 10,07	10,04	2,711 2,697 2,716	2,708	10,05	—	2,711	—	10,01	—	2,700	—
5	1,349	5,00 5,04 5,04	5,03	1,349 1,359 1,359	1,356	5,00 5,04 5,05	5,03	1,349 1,359 1,362	1,356	5,06	—	1,365	—	5,06	—	1,365	—
2	0,539	2,03 2,04 2,06	2,04	0,540 0,541 0,541	0,541	1,97 2,01 2,01	2,00	0,531 0,540 0,540	0,539	—	—	—	—	—	—	—	—
1	0,270	1,01 1,00 1,02	1,01	0,272 0,270 0,275	0,272	1,00 0,99 1,03	1,01	0,270 0,267 0,278	0,272	1,02	—	0,275	—	1,02	—	0,275	—

Tabelle II.

Benennung	Jodometrisches Verfahren					Verfahren nach Volhard				
	Einwaage g	Verbr. 0,01 n $Na_2S_2O_3$ cm³		Ag-Gehalt %		Einwaage g	Verbr. 0,02 n KCNS cm³		Ag-Gehalt %	
		Einzeln	M.-Wert	Einzeln	M.-Wert		Einzeln	M.-Wert	Einzeln	M.-Wert
Silberacetatlösung in Paretten . . .	0,3470	7,01 6,99 6,98	6,99	0,545 0,543 0,543	0,543	0,4362 0,3716	1,12 0,97	— —	0,557 0,563	0,560
Kolloid-Kieselsäure mit AgCl in Pulverform	0,1982	4,92 4,94	4,93	0,670 0,672	0,671	* 10,0128 10,0374 10,0367	11,56 11,76 11,57	— — —	0,622 0,632 0,622	0,625
Kolloid-Kieselsäure mit Ag Cl in Tabletten . . .	0,1998	3,24 3,22 3,21	3,22	0,437 0,435 0,433	0,435	* 10,0124 12,0042 12,0030	7,46 9,06 9,15	— — —	0,402 0,407 0,411	0,407

* Die mit dest. Wasser verrührte und KCN versetzte Substanz wurde elektrolysiert, das Silber in HNO_3 gelöst und mit 0,05 n KCNS-Lösung titriert.

lösung versetzt. Im übrigen wurde so vorgegangen, wie oben beschrieben.

Verfasser hatte es versucht, das jodometrische Verfahren auch in Gegenwart von Schwefelsäure anwendbar zu machen, damit es auch für die Untersuchung organischer Silberpräparate nach vorheriger Zerstörung der organischen Substanz mittels Wasserstoffhyperoxyd und konzentrierter H_2SO_4 geeignet sei.

Schwierigkeiten bereitete nur die Neutralisation der sauren Lösung. Neutralisiert wurde[7]) mit normaler Natronlauge, unter Verwendung von einem Tropfen 1%iger alkoholischer Thymolphthaleinlösung als Indikator. Andere Indikatoren erwiesen sich als ungeeignet[8]). Es wurde solange titriert, bis die Lösung eine blaue

[7]) Auf Vorschlag von Herrn Dr. J. ERDÉLYI.

[8]) Ganz eigentümlich hat sich die gegen Methylrot neutrale 0,0025 n Silbernitratlösung verhalten, als sie mit einem Tropfen einer 2%igen KCN-Lösung versetzt wurde. Die Farbe der Lösung ist rot geworden, die erst nach weiterer Zugabe von KCN wieder gelb wurde.

Die Ursache dieser Erscheinung war, wie Versuche zeigten, daß das kolloid-

Farbe angenommen hatte, welche sie eine Minute lang beibehielt. Sollte sich in der blauen Lösung eine rötliche Fluoreszenz in durchfallendem Lichte zeigen, so mußte die Titration nach Sauermachen wiederholt werden. War zu wenig Säure vorhanden (weniger als 1 cm^3 konzentrierte H_2SO_4), so konnte die Titration erst nach Hinzugabe von 2 g Na_2SO_4 ausgeführt werden. — Die Vorbereitung, bezw. Zerstörung der organischen Silberverbindung geschah folgendermaßen:

In einem Kjeldahlkolben von 100 cm^3 Inhalt wurde die zu untersuchende Substanz — 0,25 bis 5 mg Silber entsprechend — genau eingewogen[2]), mit 2 bis 3 cm^3 30%igem Wasserstoffsuperoxyd übergossen und mit 2 bis 3 cm^3 konz. H_2SO_4 versetzt. Nach heftiger Reaktion kocht man das Reaktionsgemisch, bis schwere Schwefelsäuredämpfe sich entwickeln. Ist die Schwefelsäure braun, so versetzt man sie unter fortdauerndem Kochen tropfenweise mit Perhydrol solange, bis sie vollkommen klar und farblos geworden ist, kocht bis zum vollständigen Verjagen des H_2O_2 und kühlt sie ab. Nun gießt man die Lösung vorsichtig in eine Glasstöpselflasche über, neutralisiert mit n-Lauge unter Verwendung von einem Tropfen 1%iger alkololischer Thymolphthaleinlösung als Indikator. Im übrigen verfährt man, wie oben beschrieben. — Will man mehrere Parallelversuche ausführen, so wägt man ein größeres Quantum von der organischen Silberverbindung (etwa 20 mg Silber entsprechend) ein. In dem Falle werden dann die Bestimmungen aus je 10 cm^3 Anteilen der auf 100 cm^3 ergänzten schwefelsauren Lösung — wie schon oben angegeben — ausgeführt.

In der Tabelle III sind die Ergebnisse von Bestimmungen zusammengestellt, welche mit einigen organischen Silberpräparaten ausgeführt wurden. Zur Kontrolle habe ich den Silbergehalt der-

verteilte Ag CN das Methylrot adsorbierte. Die rote Farbe ist nun erst nach dem Auflösen des Ag CN verschwunden. Diese Erscheinung ist nur für das Ag CN kennzeichnend; sie bleibt aus, wenn die neutrale Silbersalzlösung mit Na Cl, Na Br oder KJ versetzt wird. Über die Verwendung von Methylrot als Adsorptionsindikator bei der Bestimmung von Silber als Silbercyanid und umgekehrt hoffe ich, in einer späteren Abhandlung berichten zu können.

[2]) Über das Einwägen, dann Zerstören der Substanz vgl. E. Schulek und P. v. Villecz: Über die maßanal. Best. des Arsens usw. Ztschr. f. anal. Chemie, 76, 81 (1928—29).

selben Präparate aus denselben Stammlösungen mit 0,02-n-Thiocyanatlösung unter Verwendung von 0,5 cm³ 10%iger Ferrinitratlösung als Indikator titriert. Die Ergebnisse stimmen gut überein.

Tabelle III.

Benennung	Jodometrisches Verfahren					Verfahren nach Volhard				
	Einwaage g	Verbr. 0,01 n $Na_2S_2O_3$ cm³		Ag-Gehalt %		Einwaage g	Verbr. 0,02n KCNS cm³		Ag-Gehalt %	
		Einzeln	M.-Wert	Einzeln	M.-Wert		Einzeln	M.-Wert	Einzeln	M.-Wert
Kolloide Silberlösung . . .	0,5000	3,32		1,79			4,05		1,75	
	1,0000	6,49	—	1,75	1,76	5,0000		4,05		1,75
	2,0000	12,90		1,74			4,05		1,75	
»Collargol« . .	0,00471	12,63		72,32		0,01884	6,30		72,15	
			12,64		72,38			6,29		72,04
		12,65		72,44			6,28		71,92	
Proteinsilber .	0,02465	7,58		8,29		0,06163	2,34		8,19	
			7,57		8,28			2,35		8,23
		7,56		8,27			2,35		8,23	
»Nuclargol« .	0,02340	18,14		20,91		0,04680	4,49		20,70	
			18,11		20,87			4,48		20,65
		18,08		20,84			4,47		20,61	
»Choleval« . .	0,02400	9,30		10,45		0,06000	2,87		10,32	
			9,30		10,45			2,88		10,36
		9,30		10,45			2,89		10,39	
»Argonin« . .	0,02478	4,01		4,36		0,02478	0,50	—	4,35	—
			4,00		4,35					
		3,99		4,34						
»Albargin« . .	0,02361	13,20		15,08		0,05903	4,12		15,06	
			13,23		15,11			4,10		14,99
		13,25		15,13			4,08		14,91	

Es soll noch erwähnt werden, daß die Bestimmungen, welche nach dem Verbrennen der organischen Substanz und darauf folgendem Auflösen des Silbers ausgeführt worden sind, alle zu niedrig ausfielen.

Eine neue Anwendung der Filterstäbchen.

Von **Erich Schwarz von Bergkampf.**

Aus dem Mineralogisch-petrographischen Institut in Göttingen.

(Eingelangt am 17. April 1930.)

In der Mikroanalyse werden die Filterstäbchen seit ihrer Einführung durch Professor F. EMICH wegen ihrer einfachen und sicheren Arbeit weitgehend verwendet[1]). Es sind nur wenige Niederschlagstrennungen, die grundsätzlich durch diese Filtriermethode bisher noch nicht durchführbar waren. Ein besonders wichtiger Fall dieser Art ist der, daß der Niederschlag nach dem Glühen quantitativ weiterverarbeitet werden soll, was ja in den meisten Fällen nur durch einen Aufschluß geschehen kann. Getrocknete Niederschläge lassen sich ja leicht auch bei Gegenwart des Stäbchens mit einem Lösungsmittel behandeln. Ist der Niederschlag aber geglüht und nur mehr aufschließbar, so ist das Stäbchen wohl für die folgende Schmelzung sehr hinderlich. Ebenso ist ein Abrauchen eines Kieselsäureniederschlages mit Flußsäure und Bestimmung des Rückstandes auch bei eventueller Anwendung eines Platinstäbchens nicht einfach durchzuführen.

Alle diese Arbeiten bieten keine grundsätzliche Schwierigkeit mehr, wenn in einwandfreier Weise der Niederschlag nach der Filtration vom Stäbchen getrennt werden kann. In welchem Maße nun dabei das Tiegelmaterial durch die Aufschlüsse angegriffen wird, muß erst durch weitere Versuche geprüft werden. Von mir wurde in dieser Arbeit nur versucht, auf möglichst einfache Art und Weise den Niederschlag vom Stäbchen zu trennen, um ihn nach dem Glühen in vollständig reiner Form im Fällungsgefäß gesammelt zu haben. Und zwar erwies sich nach mancherlei Versuchen die Anwendung eines Filtrierpapierröllchens in einem ge-

[1]) F. EMICH, Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl., S. 84 ff., München 1926.

wöhnlichen Glasfilterstäbchen als durchaus brauchbar, wie im folgenden gezeigt werden soll.

1. Kurze Bemerkungen zur Waage.

Es stand für diese Versuche eine ganz neue Mikrowaage von KUHLMANN zur Verfügung, die in einem nordseitigen Zimmer, welches Warmwasserheizung besitzt, aufgestellt wurde. Besonders die Gleichmäßigkeit dieser Heizung wirkte sich auf die Anzeigen der Waage sehr günstig aus, so daß manchmal der Nullpunkt während einiger Tage ganz konstant blieb. Als nötige Zusatzheizung über Sonntag wurde ein kleines elektrisches Heizgitter in Betrieb gesetzt.

Dann will ich auch noch hier auf eine einfache Methode hinweisen, mit der man sich helfen kann, falls man etwas außerhalb der Gewichtsgrenzen angelangt ist, die man noch mit Hilfe des Reiters ausgleichen und ablesen kann. Hier empfiehlt Prof. F. EMICH die Anwendung tarierter Zentigrammstücke[2]). Falls einem aber diese augenblicklich nicht zur Verfügung stehen und man nur einen möglichst kleinen Fehler machen will, kann man sich sehr schnell helfen, indem man einen zweiten Reiter aufsetzt. Dieser hat nun in der Mitte auf 5 seinen Nullpunkt und kann nach der Plus- oder Minusseite, das ist nach rechts oder links, hin versetzt werden, wenn man mit dem gewöhnlichen Reiter schon bei 10 oder 0 angelangt ist. Einige Kontrollen dieses Verfahrens zeigten seine einwandfreie Anwendbarkeit.

2. Anwendung der Stäbchen mit Papierfilter.

In der Absicht, zuerst Kieselsäurebestimmungen durchzuführen, bei welchen die Kieselsäure aus dem Gewichtsverlust nach dem Abrauchen mit Flußsäure bestimmt werden sollte, wurden zuerst die Platintiegel auf ihre Anwendbarkeit geprüft.

Über Platingeräte in ihrer Anwendung zur Mikroanalyse wurden schon verschiedene Angaben gemacht[3]). Besonders mußte der Gewichtsverlust, der immer durch das Glühen eintritt, genau festgestellt werden.

Platintiegel von 4 g Gewicht verlieren in einem elektrischen Ofen, gleichgültig, ob Platin- oder Chromnickelheizdraht ver-

[2]) s. Lehrb. der Mikrochemie, II. Aufl., S. 79.

[3]) s. Lehrb. der Mikrochemie, II. Aufl., S. 80.

wendet wird, bei 1000° C je Minute Glühdauer ungefähr 1 μg. Dieser Gewichtsverlust ist aber viel kleiner, wenn während des Glühens Filterkohle zur Verbrennung gelangt, und beträgt dann für 15 Minuten nur etwa 5 μg. Bei längerem Stehen in kaltem Zustand behalten die Platintiegel ihr Gewicht völlig bei[4]).

Nun wurde an der einfachen Eisenbestimmung in MOHR'schem Salz die Filtrationsmethode durchgeprüft. Die ersten Versuche, bei denen ein Scheibchen Filtrierpapier auf ein Glasfritte-Filterstäbchen[5]) gelegt wurde, zeigten, daß dieses Verfahren nicht verläßlich ist. Aus teilweise ungeklärten Gründen und durch die Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd in der Lösung löste sich das Scheibchen oft während des Saugens vom Filterstäbchen los. Nach anderen ähnlichen Versuchen wurde nun in ein gewöhnliches Glasfilterstäbchen, das sonst mit Asbest gefüllt wird, ein Röllchen aus aschefreiem Filtrierpapier eingesetzt.

Diese Anordnung, die sich durchaus bewährte, war in den Einzelheiten folgende: Es wurde, wie üblich, durch Ausziehen aus einem dickeren Glasrohre ein Glasfilterstäbchen hergestellt[6]). Die nicht verengte Öffnung hatte einen Durchmesser von nur etwa 2 mm und dann folgte wie gewöhnlich die Verjüngung, die durch Zusammenfallenlassen des Glases in der Flamme hergestellt wurde. In diese Öffnung wird nun das Filterröllchen eingesetzt. Das Filterröllchen wird ganz einfach aus einem weichen, aschefreien Filtrierpapierstreifen von etwa 3 mm Breite und 10 bis 20 mm Länge hergestellt. Die Länge des Streifens muß so groß sein, daß bei ganz dichtem Zusammenrollen desselben zwischen den Fingern das erhaltene Röllchen sich gerade noch in die Öffnung des Filterstäbchens einsetzen läßt. Nach dem Anfeuchten erwies sich diese Anordnung immer als völlig dicht, bei genügend raschem Filtrieren. Die Filtrierschnelligkeit entspricht ungefähr der der Asbestfilterstäbchen. Nach dem Filtrieren und Abspülen des Stäbchens wird nun mit einem kleinen Stück Filtrierpapier das Röllchen aus dem Stäbchen herausgenommen, der Rand des Stäbchens abgewischt und alles Filtrierpapier in den Arbeitstiegel geworfen.

[4]) THIESSEN, Mikrochemie, **II**, 1 (1924).

[5]) s. Ztschr. f. analyt. Chem., **69**, 334 (1926).

[6]) Nach H. HÄUSLER und A. BENEDETTI-PICHLER, Ztschr. f. analyt. Chem., **64**, 362 und 410 (1924).

Nach dem Trocknen und Veraschen auf einem Nickelblech über kleiner Flamme wird im Elektroofen geglüht.

Die ursprüngliche Befürchtung, den Niederschlag vom Stäbchen durch Abspritzen und Abwischen nicht vollständig entfernen zu können, bewahrheitete sich nicht, wie an den stark gefärbten Eisenhydroxydniederschlägen leicht festgestellt werden konnte. Dagegen wird das Filtrierpapier beim Herstellen der Röllchen sehr leicht durch die nicht entsprechend sorgfältig gereinigten Finger verschmutzt und man erhält so zu hohe Werte.

Im nachfolgenden sei die Ausführung der Eisenbestimmung kurz beschrieben, die anfänglich immer zu hohe Werte lieferte, bis der zuletzt oben angeführte Grund gefunden war.

Das Mohr'sche Salz wird in 2 ccm Wasser gelöst, mit 1 Tr. Schwefelsäure (1 : 4) und 1 Tr. Wasserstoffperoxyd (5%ig) versetzt, zugedeckt und erwärmt. Hierauf wird nach dem Abspülen des Deckels mit Ammoniak gefällt. Ist die Probe abgekühlt, so wird durch das, wie oben beschrieben, hergerichtete Stäbchen filtriert und mit ammonnitrathaltigem Wasser gewaschen. Dann wird das Röllchen herausgenommen, unter gleichzeitigem Abwischen des Stäbchens, worauf das ganze Filtrierpapier in den Tiegel geworfen wird. Nach dem Trocknen und Veraschen wird bei 1000° 15 Minuten lang geglüht und als Fe_2O_3 gewogen.

Nach den anfänglich etwas zu hohen Werten erhielt ich in den beiden Arbeitstiegeln folgende Ergebnisse:

	Tiegel 1	Tiegel 2
Gewicht des leeren Tiegels (austariert) .	1,486 mg	1,650 mg
Gewicht mit $FeSO_4\,(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ . .	3,647 mg	4,492 mg
Gewicht mit Fe_2O_3	1,922 mg	2,232 mg
Einwaage an Mohr'schem Salz	2,161 mg	2,842 mg
Auswaage an Fe_2O_3	0,436 mg	0,582 mg
Ergebnis	14,11% Fe	14,32% Fe
Die Theorie erfordert	14,24% Fe	

Durch direktes Glühen im Platintiegel wurden von 7,493 mg Mohr'schem Salz 1,504 mg Fe_2O_3 erhalten, also 14,1% Fe. Der Minderbetrag wird hauptsächlich durch den Gewichtsverlust des Platintiegels verursacht, der bei 15 Minuten langem Glühen eintritt.

Da diese Bestimmungen zufriedenstellend waren, begann ich

nun mit der beabsichtigten Kieselsäurebestimmung. Hier liegen die Verhältnisse viel günstiger, weil die Wägungen immer bald aufeinander folgen und der Tiegel zwischen den Wägungen nicht lange und hoch erhitzt werden muß.

Das gewöhnliche Verfahren der Kieselsäurebestimmung durch Erhitzen der Chloride erfordert eine mehrfache Filtration und ist daher von vornherein nicht brauchbar. Herr Prof. V. M. Goldschmidt hat mich nun auf das von ihm angegebene Verfahren der Kieselsäurebestimmung aufmerksam gemacht[7]). Dabei wird der Aufschluß in Salpetersäure gelöst und durch zweimaliges Trockendampfen und einmalige Filtration die Kieselsäure unter Zusatz von Wasserstoffperoxyd abgeschieden. Mit Hilfe dieses Verfahrens versuchte ich an reiner Kieselsäure die Bestimmung, die wie folgend durchgeführt wurde:

In den leeren Platintiegel kommt die Kieselsäure, die kurz geglüht und gewogen wird. Daraus ergibt sich die Einwaage. Nun gibt man etwa 0,1 g Kaliumnatriumkarbonat in den Tiegel, der wegen der geringen Menge der Schmelze schiefstehend im elektrischen Ofen erhitzt wird, bis die Schmelze klar geworden ist. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 2 bis 3 ccm Wasser und läßt über Nacht neben einem Schälchen mit konzentrierter Salpetersäure unter einer Glocke stehen. Nun wird am nächsten Tag mit etwa 1 ccm Salpetersäure (1 : 1) die Probe angesäuert, wobei allerdings kein stärkeres Schäumen auftreten soll. Um Verluste durch das Schäumen zu vermeiden, wird eine Glaskugel aufgesetzt[8]). Hierauf erhitzt man am Wasserbad im Glasaufsatz, setzt 1 bis 2 Tr. Wasserstoffperoxyd (10%ig) zu, und nach dem Aufhören der Gasentwicklung wird die aufgesetzte Glaskugel entfernt und unter Luftaufblasen eingedampft. Zur Erreichung vollständiger Trockenheit wird nun noch im Luftbad erhitzt, das man sich am einfachsten herstellt, indem man auf das Asbestdrahtnetz einen Eisenblechring von 3 cm Höhe legt und auf diesen das Tondreieck mit dem Tiegel. Der vollständig trockene Rückstand wird in etwa 0,25 ccm Salpetersäure (1 : 1) und 2 ccm Wasser aufgenommen, wieder am Wasser- und Luftbad eingedampft, hierauf der Rückstand nochmals mit 0,25 ccm Salpetersäure (1 : 1), 2 ccm Wasser

[7]) Tidsskrift for kemi, farmaci og terapi, Kristiania (1910).

[8]) Nach A. Benedetti-Pichler, s. Lehrb. der Mikrochemie, II. Aufl., S. 159.

und 1 bis 2 Tr. Wasserstoffperoxyd in der Wärme aufgelöst und filtriert. Nach der Filtration durch das oben besprochene Stäbchen wird mit salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen und das Filterröllchen in den Tiegel zurückgebracht, der am Nickelblech zum Trocknen und Veraschen erhitzt wird, worauf im elektrischen Ofen 10 Minuten bei 850° geglüht wird. Nach dem Abkühlen auf einem Kupferblock kann man nach 5 Minuten wägen.

Zum Abrauchen der Kieselsäure bringt man dann in den Tiegel einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure und nun am einfachsten mit Hilfe des Platindeckels wenige Tropfen Flußsäure. Es wird nun im Luftbad vorsichtig abgeraucht und der Rückstand gleich über dem Bunsenbrenner kurz geglüht. Nach dem Abkühlen am Kupferblock wird wieder gewogen. Die Differenz der letzten zwei Wägungen ergibt die durch die Filtration abgeschiedene Kieselsäure[9]).

Vor diesen Bestimmungen wurde noch eine Reinheitsprüfung der aus Siliciumchlorid hergestellten Kieselsäure ausgeführt, bei der die geglühte Kieselsäure gleich mit Schwefelsäure und Flußsäure abgeraucht wurde.

Gewicht des leeren Tiegels (tariert)	1,025 mg
Gewicht mit Kieselsäure nach dem Glühen	4,497 mg
Gewicht nach dem Abrauchen	1,018 mg

Erhalten wurden also statt 3,472 mg 3,479 mg an Kieselsäure.

Bei den Bestimmungen mit Fällung der Kieselsäure ergaben sich folgende Werte:

	Tiegel 1	Tiegel 2
Gewicht des leeren Tiegels	0,710 mg	0,960 mg
Gewicht mit Kieselsäure, geglüht . . .	3,740 mg	4,487 mg
Einwaage (Kieselsäure)	3,030 mg	3,527 mg
Gewicht mit der filtrierten Kieselsäure, geglüht	3,668 mg	4,445 mg
Gewicht nach dem Abrauchen mit Flußsäure	0,630 mg	0,920 mg
Auswaage (Kieselsäure)	3,038 mg	3,525 mg

[9]) Über bisherige Kieselsäurebestimmungen s. J. Donau, Monatsh. Chem., **32**, 1115 (1911).

Die Reinheitsprüfung an größeren Reagenzmengen ergab, daß nur beim Abrauchen mit Schwefel- und Flußsäure eine maximale Gewichtszunahme von 2 μg eintreten kann.

Es wurden ferner Versuche angestellt, an Disthen weitere Kieselsäurebestimmungen durchzuführen. Jedoch waren bei diesem äußerst schwer aufschließbaren Material etwas größere Mengen an Aufschlußmitteln nötig, die sich aber in den zur Verfügung stehenden kleinen Tiegeln bisher nicht verlustfrei neutralisieren ließen. Die Versuche, die sonst keine Schwierigkeiten ergaben, sollen noch fortgesetzt werden.

Am Ende dieser Arbeit danke ich Herrn Prof. V. M. Goldschmidt, der für diese Untersuchung die Hilfsmittel des Instituts zur Verfügung gestellt hat.

Ein neuer Sublimationsapparat mit Glasfrittenmasse.

Von **Arnulf Soltys.**

Aus dem Medizinisch-Chemischen Institut der Universität Graz.

(Eingelangt am 1. April 1930.)

Obwohl die Literatur über Sublimationsapparate sehr umfangreich ist, so hat sich dieses elegante Verfahren im Laboratorium doch nicht so durchgesetzt, wie man es erwarten sollte. Die Ursache dafür mag wohl darin gelegen sein, daß man in vielen Fällen gar nicht erwartet, daß die betreffende Substanz überhaupt dieser Reinigungsmethode zugänglich ist, und anderseits darin, daß die Sublimation von sehr schwer flüchtigen Verbindungen in den meisten Apparaten sehr lange Zeit beansprucht. Unter sehr schwer flüchtigen Substanzen sind solche gemeint, welche man gewöhnlich als nicht flüchtig betrachtet, obwohl R. KEMPF[1]) erstaunlich tiefe Temperaturen für die untere Verdampfungsgrenze gefunden hat. Er bestimmte z. B. die Sublimationstemperatur von Strychnin zu 103°, Alizarin 45°, Stearinsäure 38°.

Der einfachste Apparat zur Sublimation von Substanzmengen der Größenordnung 5 bis 30 mg, wie man sie etwa zur organischen Mikroelementaranalyse benötigt, besteht aus einem geraden Glasrohr, in das die Substanz in einem Schiffchen eingeführt wird. Diese Vorrichtung, die an Einfachheit nichts zu wünschen übrig läßt und sich als recht brauchbar erwies, weist vor allem den Mangel auf, daß die durchgeführte Luft nur über die Oberfläche des Sublimationsgutes im Schiffchen hinwegstreicht und sich nicht

[1]) Ztschr. f. analyt. Chem., **62**, 284 (1923).

vollständig mit seinen Dämpfen sättigt, so daß die maximale Sublimationsgeschwindigkeit nicht erreicht werden kann.

Dieser Umstand veranlaßte mich, nach einem Mittel zu suchen, diesen Mangel zu beheben. Ein solches bot sich in der Anwendung von Glasfrittenmasse als Trennungsschicht zwischen Sublimationsgut und Sublimat. Das Sublimationsgut wird auf die Glasfrittenplatte aufgetragen und so der durchgeführten Luft Gelegenheit geboten, die Substanz im Bereiche des ganzen Rohrquerschnittes zu durchstreichen, wodurch die größte Sublimationsgeschwindigkeit erreicht wird.

Der Apparat[2]) (Abb. 1) besteht aus einem 14 cm langen und 12 mm im äußeren Durchmesser messenden Glasrohr, das in der Mitte die Glasfrittenmasse eingeschmolzen trägt. Das eine Ende hat einen Ansatz, der zum Evakuieren mit der Pumpe dient. In den Teil, der den Ansatz trägt, wird ein Kühler eingeschoben, der die in der Abbildung angedeutete Form haben muß, damit sich das Sublimat nur an dem verjüngten Teile des Kühlers ansetzen kann. Damit erreicht man, daß beim Herausziehen des Kühlers das Sublimat am verjüngten Teile des Kühlrohres mit der inneren Rohrwandung nicht in Berührung kommt und dort keine Substanz hängen bleiben kann. Vom anderen Ende her wird die fein gepulverte Substanz auf die Frittenmasse aufgetragen und mit einem Asbestscheibchen in ihrer Lage festgehalten; das Sublimationsrohr wird mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den eine Kapillare führt. Der Herstellung dieser Kapillare ist einige Sorgfalt zu widmen. Wenn die Kapillare zu weit ist, wird das Sublimat zu weit fortgetragen; wenn sie zu eng ist, sublimiert leicht etwas Substanz zurück. Man prüft die Kapillare am einfachsten so, daß man, die ausgezogene Spitze unter Wasser haltend, vom weiten Ende stark in sie hineinbläst. Es sollen mohnkorngroße Blasen in rascher Aufeinanderfolge aufsteigen.

Der Apparat liegt so im Erhitzungsblock, daß sich die Frittenmasse gerade in seiner Mitte befindet. Gewöhnlich genügt die gröbste Frittenmasse G 1 vollauf; es wäre jedoch möglich, daß man für ganz fein pulverige Substanzen eine solche von kleinerer Korngröße (G 2) wird verwenden müssen. Die hier angegebenen

[2]) Die Apparate wurden geliefert von Schott & Gen., Jena.

Maße sind so gehalten, daß man sich zum Erhitzen des Sublimationsrohres des PREGL'schen Regenerierungsblockes bedienen kann. Es ist vorteilhaft, den Kupferblock mit einer Asbestscheibe zu bedecken, weil es sonst leicht vorkommen kann, daß der obere Teil des Sublimationsrohres weniger erhitzt wird als der untere

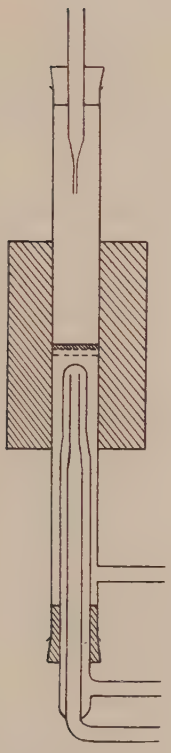


Abb. 1.

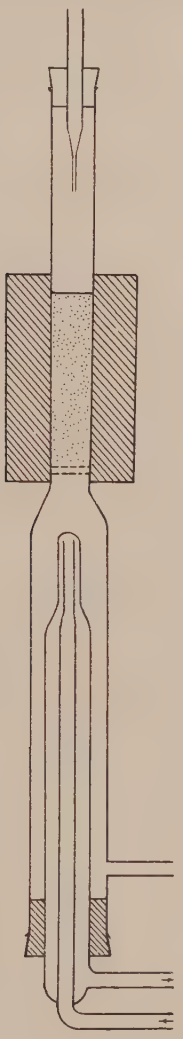


Abb. 2.

(1/2 der nat. Größe.)

und die Substanz dann von der Unterseite viel rascher wegsublimiert als von der darüberliegenden Schicht.

Wenn man auf den Sublimationsrückstand noch Wert legt oder bei höherer Temperatur nach Entfernen des ersten Sublimats noch weiter sublimieren will, so darf man das Vakuum nur sehr vorsichtig aufheben, weil der Rückstand durch plötzliches Einlassen von Luft zurück an den Gummistöpsel und in die Kapillare geschleudert werden kann.

Es empfiehlt sich, die Sublimationstemperatur knapp unterhalb des Schmelzpunktes der betreffenden Substanz zu halten. Da man für die anschließend auszuführende Mikroanalyse wohl 5 bis 10 mg brauchen wird, so hat man in der Regel mit einer Sublimationsdauer von drei bis fünf Stunden zu rechnen, wenn man etwa 10° unterhalb des Schmelzpunktes sublimiert.

Als Beispiel sei angegeben, daß bei der Sublimation von Strychnin bei 20 mm Druck und 230° in einer Stunde 13 mg Sublimat erhalten wurden. Bei gewöhnlichem Druck und 230° in einer Stunde nur 4 mg. Alizarin lieferte bei 220° in einer Stunde 70 mg leuchtend rot gefärbte Kristalle.

Das Prinzip des Sublimationsapparats mit Glasfrittenschicht läßt sich auch mit Vorteil zur Sublimation größerer Mengen von Substanz verwenden. Für diese Zwecke hat der Apparat die in Abb. 2 wiedergegebene Form. Er besteht aus einem 12 cm langen und 12 mm im äußeren Durchmesser messenden Glasrohr, an das ein ebenso langes, aber 2 cm weites Rohr angeschmolzen ist. An der Übergangsstelle, aber noch im schmalen Rohranteil, ist die Platte aus Glasfrittenmasse eingeschmolzen. Der weite Rohranteil hat einen Ansatz zum Evakuieren. Das Sublimationsgut wird fein gepulvert und in der Länge bis etwa 4 cm in den Teil A eingeführt und mit dem Asbestscheibchen festgehalten, ohne es zu pressen. Dieses Ende ist mit einem Stopfen verschlossen, durch den die Kapillare führt, welche dieselben Bedingungen zu erfüllen hat, wie oben angegeben. In den Teil B wird entweder ein Kühler eingeführt oder, da die Querschnitterweiterung in diesem Rohr eine wesentliche Verlangsamung des Luftstromes bedeutet, nur von außen mit feuchtem Filtrierpapier gekühlt, in welchem Falle man das offene Ende statt mit dem Innenkühler mit einem soliden Kautschukpfropfen verschließt.

Die eingeschmolzene Glasfrittenplatte darf nicht aus dem Kupferblock herausragen, weil sich sonst in ihr Sublimat ansetzen und sie dadurch verstopfen kann. Auch hier sind die Maße für die Verwendung des PREGL'schen Regenerierungsblockes berechnet. Um eine gleichmäßige Sublimation zu erreichen, ist hier das Bedecken des Regenerierungsblockes mit einer Asbestscheibe aus den oben angegebenen Gründen unbedingt erforderlich.

Mit diesem Apparat gelang beispielsweise die Sublimation von 2 g Berylliumazetat ($Be_4O[CH_3COO]_6$) bei 250° und 20 mm in 30 Minuten. Dabei wurde so vorgegangen, daß aus käuflichem Berylliumoxyd durch öfteres Abdampfen mit Eisessig erhaltene amorphe Berylliumazetat im Exsikkator getrocknet und nach dem Pulvern in den Apparat eingeführt wurde. Bei 250° geht die Sublimation recht flott vonstatten und gibt ohne weiteres ein weißes Sublimat, das sich bei der Analyse als vollkommen rein erwies.

Die Anwendung des Vakuums ist durchaus nicht unbedingt erforderlich; man kann die beiden angegebenen Apparate auch zur Sublimation bei gewöhnlichem Druck benützen, wenn man statt der Kapillaren ein Glasrohr einsetzt und durch dieses einen Strom von Luft oder eines indifferenten Gases mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 2 ccm pro Sekunde durchleitet. Die Sublimationsgeschwindigkeit ist bei 20 mm Druck etwa dreimal so groß als bei gewöhnlichem Druck und derselben Temperatur. Bei der Sublimation im Vakuum erhält man kompakte Sublimate, während die Sublimation bei gewöhnlichem Druck flaumige Kristallaggregate ergibt. Bei der Sublimation unter gewöhnlichem Druck und Durchleiten eines Gases muß für gute Kühlung ganz besonders gesorgt werden, weil die Substanz sonst zu weit mitgerissen wird und dadurch Verluste entstehen können.

Eine einfache Schnellmethode zur Bestimmung der schwefligen Säure in der Luft.

Von **K. Zepf** und **F. Vetter.**

Aus dem Analyt. Labor. d. Ammoniumwerk Merseburg, Leuna-Werke.

(Eingelangt am 9. April 1930.)

Die Entstehung von Rauchschäden wird in erster Linie auf den Gehalt der Rauchgase an schwefliger Säure zurückgeführt. Wie durch wissenschaftliche Untersuchungen an Pflanzen aber festgestellt wurde, kann von einer Schädlichkeit der schwefligen Säure in der Luft erst von einer bestimmten Konzentration an die Rede sein, so daß bei Beurteilung der Frage, ob ein vorhandener Kulturschaden auf schweflige Säure zurückzuführen ist, der quantitativ-analytischen Feststellung des SO_2-Gehaltes eine entscheidende Bedeutung zukommt.

Die bislang in der Literatur[1]) bekanntgewordenen Methoden entsprechen nicht allen unseren Anforderungen. Sowohl das Verfahren von MARSTON und WELLS, bezw. MC. KEY und AKERMANN als auch das automatisierte von THOMAS und CROSS entbehren der sicheren analytischen Grundlage und sind in der Durchführung nicht ganz einfach und zuverlässig. Auch die von RÖTTINGER ausgearbeitete Mikrobestimmung der schwefligen Säure in der Luft konnte uns nicht befriedigen. Wir haben daher nach einer neuen Methode gesucht und schließlich eine einfache kolorimetrische Me-

[1]) MARSTON und WELLS, Selby Smelter Smoke Commission, U. S. Bur. Mines, Bull., **9**, 8. (1915). Vgl. dazu: Anm. J. BOTANY, **13**, 81. (1926). R. J. MC. KAY und D. E. AKERMANN, Ind. Eng. Chem., **20**, 538 (1928). M. D. THOMAS u. R. J. CROSS, Ind. Eng. Chem., **20**, 645 (1928). P. HALLER, J. Soc. Chem. Ind., **38**, 52 T.; E. D. RIES und L. E. CLARK, Ind. Eng. Chim., **18**, 747. M BAMBERGER und J. NUSSBAUM, Z. f. angew. Chem., **41**, 22. (1928). HEILINGÖTTER, Chem. Ztg., **51**, 430. (1927). WISLICENUS, Chem. Ztg., **52**, 620 (1928). A. C. RÖTTINGER, Mikrochemie (PREGL-Festschrift), S. 313 (1929).

thode gefunden, die gestattet, eine Analyse in wenigen Minuten an Ort und Stelle auszuführen. Infolge der außerordentlichen Empfindlichkeit genügen wenige Liter Luft, um die Bestimmung mit großer Genauigkeit ausführen zu können. — Die erforderliche Apparatur ist leicht transportierbar.

Die Grundlagen der Methode.

Ganz allgemein ist eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Stoffen, die in äußerster Verdünnung in einem indifferenten Medium vorhanden sind, an eine Reaktion geknüpft, die selbst bei diesen äußerst geringen Konzentrationen noch mit großer Geschwindigkeit, also praktisch momentan abläuft. Der Verlauf der Reaktion muß schon bei kleinsten Mengen der Reaktionsprodukte erkennbar, die Empfindlichkeit also größtmöglich sein.

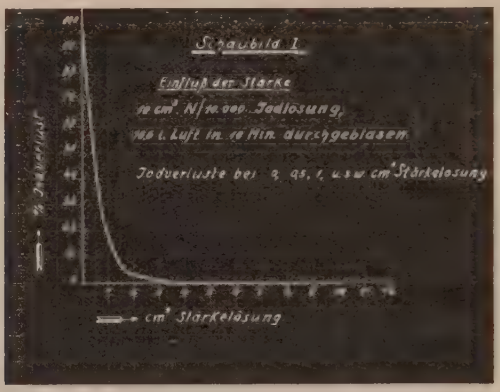
Es wurde versucht, die schweflige Säure in großer Verdünnung auf organischen Farbstoff und gefärbte Lösungen einwirken zu lassen. Der Erfolg blieb wegen Reaktionsträgheit aus, da Molekülreaktionen selbst bei hoher Konzentration sehr träge gegenüber den Ionenreaktionen verlaufen.

Weitere Versuche mit der LANDOLD'schen Reaktion befriedigten ebenfalls nicht; die Reaktion verlief selbst unter optimalsten Bedingungen wahrscheinlich nicht ganz vollständig; zumindest aber wurde das in Freiheit gesetzte Jod durch den starken Luftstrom fast vollständig aus der Lösung fortgeführt.

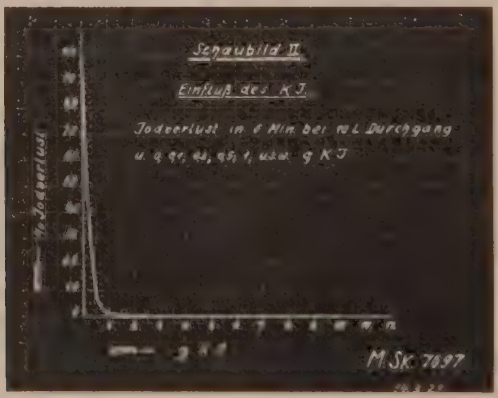
Des weiteren wurde versucht, die alte REICH'sche Methode auszuwerten. Diese hat die Reaktion zwischen Jod und SO_2 zur Grundlage. Schon von vornherein war zu befürchten, daß bei intensiver Waschung der großen Jodmengen das Jod sich durch den starken Luftstrom verflüchtigen würde. Es zeigte sich in stärkerem Maße, als vorauszusehen war, denn selbst eine n/10.000-Jodlösung verlor in wenigen Minuten bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 Liter pro Stunde das gesamte Jod. Das verflüchtigte Jod konnte selbst durch intensive Waschung mit Thiosulfat nicht quantitativ zurückgehalten werden. — An diesem Umstand scheiterte zunächst jede weitere Erwägung.

Schließlich wurde daran gedacht, die Joddampftension der Lösung durch Zusatz von Jodkalium herunterzudrücken, das freie Jod also in das Trijodion überzuführen. Es gelang tatsächlich auf

diese Weise, den Jodverlust mit steigenden Mengen Kaliumjodid stark zu vermindern, aber selbst bei starken Zugaben verlor die Lösung beim Durchblasen SO_2freier Luft nach kurzer Zeit alles Jod. Erst die Beobachtung, daß bei Zusatz von Stärkelösung neben



dem Kaliumjodid der Jodverlust fast ganz verschwindet, zeigte den Weg, die an sich geeignete Reaktion für eine Schnellmethode brauchbar zu machen. Eine systematische Untersuchung des Einflusses von Kaliumjodid zusammen mit Stärkelösung führte zu



dem in Schaubild I und II dargestellten Ergebnis. In I wurden 20 ccm n/10.000-Jodlösung mit 2 g Kaliumjodidzusatz auf das Liter nacheinander mit 0, 0,5, 1 usw. ccm Stärkelösung von 4 g löslicher Stärke pro Liter versetzt und dann durch 10 Minuten hin-

durch reine Luft im 100-Stunden l-Tempo, also 16,6 Liter, durchgeblasen. Der Verlust an Jod wurde titrimetrisch, späterhin einfacher und weitaus genauer kolorimetrisch bestimmt (siehe S. 282). Das Schaubild II gibt den Jodverlust bei 10 Liter Durchgang in 6 Minuten, bei Anwendung von 20 ccm Jodlösung mit 0, 0,3, 0,5, 1 usw. g Kaliumjodid und je 10 ccm Stärkelösung.

Wie man sieht, ist der Einfluß der Stärkelösung und des Kaliumjodids so stark, daß bei einer bestimmten Konzentration dieser beiden Stoffe der Jodverlust und mithin die Joddampftension völlig Null werden. Weiter ausholende Versuche mit größeren Mengen n/1000- und n/100-Jodlösung ergaben die Richtigkeit der Vermutung, daß für jede Menge Jod eine ganz bestimmte Menge Kaliumjodid und Stärke vorhanden sein muß, um die Joddampftension zum Verschwinden zu bringen, also von diesen zwei Stoffen so viel vorhanden sein muß, daß sämtliches Jod in die blaue Jodjodkaliumstärke übergeführt wird. Diese Molekül-, bezw. Adsorptionsverbindung scheint also keine Joddampftension zu besitzen.

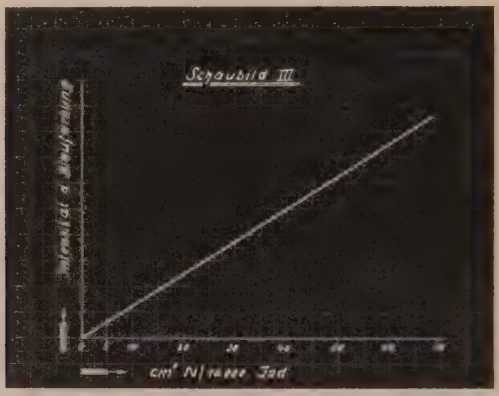
Die Bestimmung des Jodverbrauches.

Obwohl schon reines Wasser bei Verwendung einer gut wirkenden Absorptionsapparatur den größten Teil der schwefligen Säure aus der Luft herauswäscht, so gelingt die quantitative Bindung derselben mit kleinen Flüssigkeitsmengen doch nur bei Anwendung von Jodjodkaliumstärkelösung.

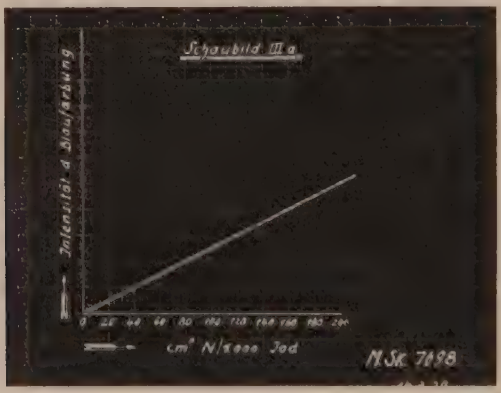
Man wird daher immer mit einem großen Überschuß der letzteren arbeiten und den Anteil an verbrauchtem Jod bestimmen. Die Bestimmung könnte durch Titration mit beispielsweise n/1000-Thiosulfatlösung unter Verwendung von Mikrobüretten erfolgen; sie ist praktisch jedoch nur dann möglich, wenn man auf einen bestimmten Farbton titriert, wobei man besser mit Jodlösung auf den ursprünglichen Farbton zurückgeht. Bekanntlich zeigt aber gerade die blaue Jodstärkelösung in ihrer Färbung häufig Unregelmäßigkeiten, die sich besonders beim Arbeiten mit so hochverdünnten Lösungen stark bemerkbar machen. Ein genaues Studium der Jodstärkefärbung schien daher notwendig.

Es wurde beobachtet, daß bei konstanter Jodmenge ganz verschieden starke Färbungen mit ganz gleichartiger Stärkelösung erzeugt werden können. Die tiefblaue Färbung einer Jodstärke-

lösung kann durch Zusatz von mehr Stärkelösung immer heller gemacht werden, wobei sich der Farbton über violett nach bräunlichgelb bis farblos ändert. Ganz ähnliches gilt für den Zusatz von Kaliumjodid.



Umgekehrt gibt es für jede definierte Jodmenge eine bestimmte, in ziemlich engen Grenzen liegende Konzentration an Kaliumjodid und Stärke, bei welcher intensivste Blaufärbung auftritt. Diese Umstände legten den Gedanken nahe, zu versuchen, ob bei An-



wendung annähernd gleicher Konzentrationsverhältnisse für Jod, Jodkalium und Stärke eine stete Proportionalität zwischen Jodkonzentration und Intensität der Blaufärbung bestünde. Das Ergebnis dieser Prüfung war überraschend und ist in Schaubild III

und IIIa dargestellt. Wie die gerade Linie anzeigt, besteht exakte Proportionalität, mithin ist die Lösung unter den vorgenannten Bedingungen kolorimetrierfähig.

Die Absorptionsapparatur.

Man bedient sich am besten der aus der Zeichnung Fig. 1 und den Lichtbildern ersichtlichen neuen Absorptionsröhre, welche mit nur 20 bis 30 ccm der Jodstärkelösung eine quantitative Auswaschung

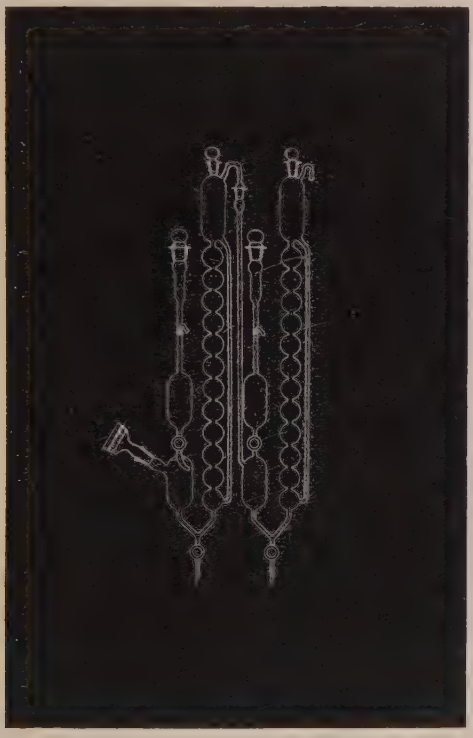


Fig. 1.

von relativ großen Luftmengen gestattet. Die SO_2haltige Luft tritt unmittelbar nach dem Durchgang durch ein Staubfilter in die Jodjodkaliumstärkelösung ein; eine längere Berührung mit der Glasoberfläche vor der Reaktion wird dadurch vermieden. Der in ein Holzkästchen eingebaute Apparat ist weiter mit automatisch sich einstellenden Büretten ausgestattet, so daß ohne Mühe und Zeit-

verlust Reihenanalysen gemacht werden können und das Mitnehmen von Pipetten sich erübrigt. Eine hinter die erste Absorptionsröhre geschaltete zweite Röhre nimmt die Vergleichslösung auf, die auf diese Weise ebenfalls dem Luftstrom, der hier keine SO_2 mehr enthält, ausgesetzt wird. Die Lösung erfährt gegenüber der ursprünglichen eine schwache Änderung der Farbe ins Violette, da die Stärke durch den Luftsauerstoff verändert wird.

Das Durchsaugen der zu untersuchenden Luft geschieht mit einem gewöhnlichen Aspirator, der aus zwei miteinander durch Schlauch verbundenen Glasflaschen besteht, deren Inhalt jeweils nach den zu untersuchenden Luftmengen zu bemessen ist.

Die Methode.

1 bis 10 Liter Luft werden durch die oben beschriebene Absorptionsvorrichtung mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 bis 300 l/Std. gesaugt, in welcher sich 20 bis 40 ccm der blauen Jodjodkaliumstärkelösung befinden. Diese wird durch Mischen von n/10.000-Jodlösung mit drei Viertel bis der gleichen Menge an Stärkelösung (4 g lösliche Stärke l) bereitet. Die n 10.000-Jodlösung stellt man her, indem man 10 ccm der üblichen n 10-Jodlösung auf 1 Liter und von dieser n 1000-Jodlösung 100 ccm abermals auf 1 Liter verdünnt und hierzu 3 g jodfreies Jodkalium zufügt. Zweckmäßig wird das Reagens erst vor Gebrauch bereitet. Da die Lösung kolorimetriert wird, muß sie selbstverständlich ganz klar sein. Nach dem Durchsaugen der Luft wird die Lösung in den einen Zylinder eines Tauchkolorimeters abgelassen und mit der ungebrauchten Lösung, bezw. der aus der zweiten Absorptionsröhre, von der man etwas in den zweiten Zylinder einfüllt, verglichen. Man muß zur Einhaltung der früher geforderten Bedingungen das Verhältnis der SO_2haltigen Luftmenge zur vorgelegten Jodmenge stets so wählen, daß nie mehr als höchstens ein Drittel des vorgelegten Jods verbraucht wird, sonst stört man das richtige Verhältnis von Jod zu Jodkaliumstärke und erhält einen rotvioletten und daher schlecht vergleichbaren Farbton. Auch wäre in diesem Falle keine vollkommene Proportionalität zwischen Farbintensität und Jodkonzentration mehr vorhanden.

Berechnungsbeispiel.

Durchgesaugte Luftmenge: 10 Liter; angewandte Jodlösung 40 ccm, bestehend aus: 20 ccm n/10.000-Jodlösung mit 3 g KJ im Liter und 20 ccm Stärkelösung.

Abgelesenes Verhältnis der Höhen am Kolorimeter bei Farbengleichheit: 20 : 11,5 (Probelösung: Vergleichslösung). Es ergibt sich 20 : 11,5 = 20 ccm n/10.000 J : x ccm n/10.000 J, x daher gleich: 11,5 ccm; verbrauchtes Jod 20—11,5 = 8,5 ccm n/10.000 Jodlösung. 1 ccm n/10.000 J gleich 0,0032 mg SO_2, gleich 0,0012 ccm SO_2 (64 g SO_2, 20° C, 750 mm Hg = 24 Liter). 8,5 ccm n/10.000 Jod entsprechen daher 0,0102 ccm SO_2, diese wurde gefunden in zehn Liter ,daher im cbm 1,02 ccm SO_2.

Die Prüfung der neuen Methode:

Am besten eignete sich zur Herstellung der Gemische die Verdünnungsapparatur von SWAIN. Sie besteht aus einem Ventilator von großer Leistung, dem man kleine Mengen SO_2 zuführt, wobei eine gute Mischung erzielt wird.

Bei einem Versuch, bei welchem diese Apparatur auf 1 : 1,000.000 Verdünnung eingestellt war (1 ccm SO_2 pro 1 cbm) wurden folgende Werte erhalten:

Kolorimetrisches Verhältnis	Angewandt	ccm SO_2/cbm	Verdünnung
1. 20 : 12,0	10 Liter Luft 20 ccm Jodlösg.	0,96	1 : 1,041.000
2. 20 : 11,8		0,98	1 : 1,020.000
3. 20 : 11,5		1,02	1 : 980.000
4. 20 : 12,0		0,96	1 : 1,041.000
5. 20 : 12,0		0,96	1 : 1,041.000

Resultate einiger Feldversuche:

1. 15,0 : 13,0	10 Liter Luft 30 ccm Jodlösg.	0,48	1 : 2,083.000
2. 13,4 : 12,7		0,19	1 : 5,263.000
3. 15,5 : 15,0		0,12	1 : 8,333.000

Zusammenfassung:

Es wird eine auf sicherer analytischer Grundlage aufgebaute Methode zur Bestimmung der schwefeligen Säure in Luft bei Verdünnungen von 1 : 100.000 bis

1 : 10,000.000 angegeben[2]). Sie beruht auf der erstmaligen Anwendung von Jodjodkalistärkelösung zur Absorption der schwefligen Säure in einer neuartigen Absorptionsapparatur und der neu eingeführten kolorimetrischen Auswertung dieser Reaktion. Es ist eine äußerst empfindliche Schnellmethode, die gestattet, innerhalb von 2 bis 6 Minuten an Ort und Stelle mit einem einfachen, leicht transportablen Apparat ein fertiges Analysenresultat zu erhalten.

[2]) Bei Anwendung eines Präzisionskolorimeters mit Nonius-Teilung (z. B. LEITZ-Instrument mit BÜRKER-Prinzip) und Luftmengen von 10 bis 50 Liter kann man bei einiger Übung noch Verdünnungen bis 1 : 100,000.000 messen.

K. Zepf und **F. Vetter,** Eine einfache Schnellmethode zur Bestimmung der schwefligen Säure in der Luft.

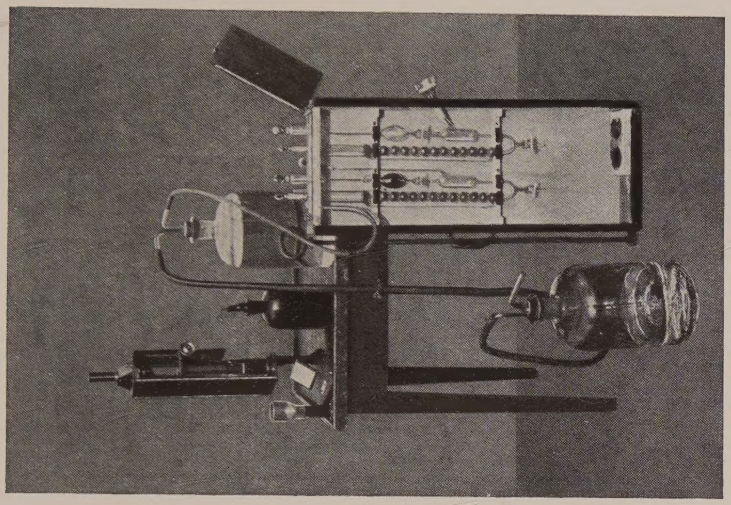


Fig. 3.

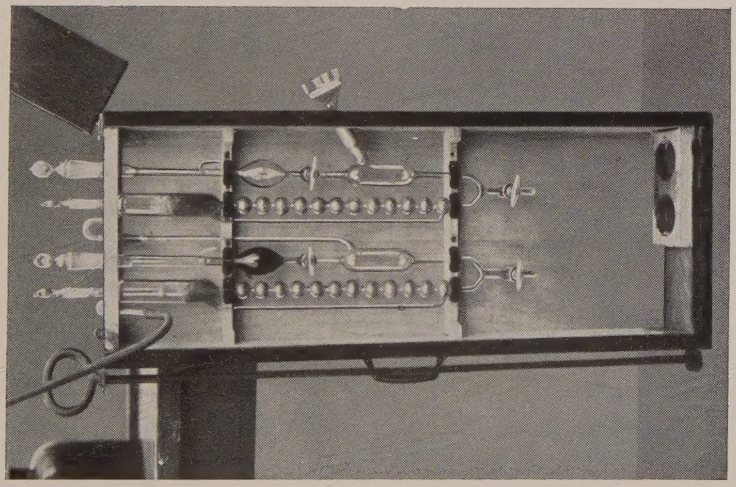


Fig. 2.

Verlag von **Emil Haim & Co.,** Wien und Leipzig